

Die Chemie der 1.2.4.3-Triazaphosphole

Helmut Tautz

1980



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551902_0023

Die Chemie der 1.2.4.3-Triazaphosphole

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von

Helmut Tautz

aus

Roding

—

1980



Berichterstatter: 1. Prof.Dr. Alfred Schmidpeter
2. Prof.Dr. Wolfgang Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 30. 09. 1980

Meinem Christian

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom August 1977 bis zum Dezember 1979 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten akademischen Lehrer

Herrn Professor Dr. Alfred Schmidpeter
gilt mein Dank für die zahlreichen wertvollen Ratschläge und Anregungen, sowie für seine stete Bereitschaft zur Diskussion.

Für die kameradschaftliche Atmosphäre im Arbeitskreis und für die vielen anregenden Diskussionen danke ich meinen Kollegen.

Für ihre aufgeschlossene Mitarbeit im Rahmen ihrer Zulassungsarbeit danke ich den Herren P. Renoth und F. Schreiber, für die im Rahmen ihres Fortgeschrittenenpraktikums dem Fräulein R. Bober und den Herren W. Bogner, M. Kappert und P. Kruck.

Danken möchte ich ferner Fräulein E. Eichin und Herrn P. Mayer für die Messung zahlreicher NMR-Spektren, Frau G. Hanatschek für die Aufnahme der IR-Spektren, Frau D. Ewald für die Massenspektren sowie Frau L. Moser und Herrn K. Schönauer für die Verbrennungsanalysen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A Einführung und Aufgabenstellung	1
1 Die "klassische Doppelbindungsregel" und der σ^2 -Phosphor	1
2 Der σ^2 -Phosphor, in einer "mißlichen Lage"?	2
3 Aufgabenstellung	4
B Ergebnisse	7
1 Amidrazonhydrohalogenide	7
1.1 Darstellung und Darstellungsversuche	7
über Imidoesterhydrochloride	7
über Imidchloride	11
über Dithiobenzoessäurecarboxymethylester	11
1.2 ^1H -NMR-Daten	12
2 Die äquimolaren Reaktionen von Amidrazonen mit Phosphorpentachlorid	13
2.1 Primärprodukte der Cyclokondensation von Amidrazonen mit Phosphorpentachlorid	13
2.2 1.2.4.3 λ^5 -Triazaphosphol-Dimere	17
2.2.1 Darstellung	17
2.2.2 NMR-Daten	19
2.2.3 Massenspektren	24
2.2.4 Röntgenkristallstrukturen der 3.3-Dihalogen-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol-Dimeren <u>15</u> und <u>20</u>	29
2.2.5 Austauschgleichgewichte zwischen dem Dichlor-(<u>15</u>) und dem Dibrom-triazaphosphol-Dimer (<u>21</u>)....	35
3 Die Reaktionen der 3.3-Dichlor-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol-Dimeren	39
3.1 Substitutionen der phosphorgebundenen Chloratome	39
mit Antimontrifluorid	41
mit Pyrazolen	43
mit Aminen	43
mit Alkoholen und Phenolen	47

	Seite
mit Amidrazonen	49
mit Hydrazondicarbonsäurediestern	51
3.2 Reduktion des 3.3-Dichlor-2-methyl-5-phenyl- 1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol-Dimeren (15)	55
mit Dithiolen	55
mit [Bis(trimethylsilyl)amino] (trimethylsilyl- imino)phosphan	60
4 Einfluß der exocyclischen Phosphornachbarn auf das Triazaphosphol-Dimerisierungsgleichgewicht ..	60
5 Reaktionen von 1.2.4.3 λ^5 -Triazaphospholen mit Isocyanaten	61
5.1 NMR-Daten	64
6 Die Reaktionen von Amidrazonhydrohalogeniden mit Phosphortrichlorid	66
6.1 1.2.4.3 λ^3 -Triazaphospholine und deren Hydrochlo- ride	66
6.1.1 Darstellung	66
6.1.2 NMR-Spektren und Struktur	68
6.2 1.2.4.3 λ^3 -Triazaphosphole	70
6.2.1 Darstellung	70
6.2.2 Röntgenkristallstruktur des 1.5-Dimethyl- 1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphols 55	72
- Die Reaktionen von Amidrazonhydrohalogeniden mit Tris(dimethylamino)phosphan	73
7.1 Umsetzungen von Tris(dimethylamino)phosphan mit.. einfach N ¹ - und N ² -substituierten Amidrazon- hydrochloriden	73
einfach N ³ -substituierten Amidrazonen	74
N-unsubstituierten Amidrazonhydrohalogeniden ..	77
8 Die Reaktionen der 1.2.4.3 λ^3 -Triazaphosphole	79
8.1 Substitutionen am 5-Dimethylamino-1.2.4.3 λ^3 -tri- azaphosphol (80)	79
8.1.1 NMR-Daten	81
8.1.2 Massenspektrometrischer und thermischer Zerfall .	83
8.2 Dimere 5-Dimethylamino-2-boryl-1.2.4.3 λ^3 - triazaphosphole	86
8.3 Übergangsmetallcarbonylkomplexe der 1.2.4.3 λ^3 - triazaphosphole	90
8.3.1 Darstellung	91

	Seite
8.3.2 NMR-Daten	91
8.3.3 Donor/Akzeptor-Charakter des σ^2 -Phosphors	93
8.4 Übergangsmetallcarbonylkomplexe des 5-Dimethyl- amino-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphols (80)	96
8.4.1 Darstellung	96
8.4.2 NMR-Daten	98
8.4.3 Röntgenkristallstruktur von <u>103</u>	101
8.5 Oxidative Addition	105
8.5.1 Ausgangspunkt und Arbeitshypothese	105
8.5.2 Äquimolare Umsetzungen des 2-Methyl-5-Phenyl- 1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphols (<u>30</u>)	106
mit Oxidationsmitteln X-X	106
mit Oxidationsmitteln X-Y	107
mit Hetero-1.3-dienen als Oxidationsmittel	111
8.5.3 Umsetzungen des 2-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^3 - triazaphosphols (<u>30</u>) mit unterschüssigem Chlor und Brom	113
Die Produkte mit einem Triazaphosphol/Halogen- Verhältnis > 0.5	119
Die Spirobis(triazaphosphol)-Derivate	123
NMR-Daten	127
C Experimenteller Teil	130
1 Analysen und Spektren	130
2 Absolutierung der Lösungsmittel	130
3 Ausgangsverbindungen	130
4 Versuche	132
D Zusammenfassung	177
E Literaturverzeichnis	190

Verwendete Abkürzungen

Me	=	Methyl
Et	=	Ethyl
iPr	=	iso-Propyl
Py	=	Pyridyl
Pzl	=	Pyrazol
Ph	=	Phenyl
Bz	=	Benzyl
M	=	Metall
LM	=	Lösungsmittel

A Einführung und Aufgabenstellung

A.1 Die "klassische Doppelbindungsregel" und der σ^2 -Phosphor

Unter den Hauptgruppenelementen nehmen Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff insofern eine Sonderstellung ein, als sie zur Bildung stabiler (p-p) π -Bindungen befähigt sind. Von Elementen der höheren Perioden sind im allgemeinen derartige (p-p) π -Bindungen unbekannt. Dies zeigt sich bereits beim Vergleich der Elemente selbst ($C_{\text{Graphit}}/\text{Si}$; $\text{N}_2/\text{P}_4, n$; O_2/S_8) oder ihrer Verbindungen (CO_2/SiO_2 ; $\text{NO}_3^-/\text{PO}_3^-$). Fehlschläge bei Versuchen zur Verifizierung solcher π -Bindungen und theoretische Arbeiten, die auf Pitzer¹ und Mulliken² zurückgehen, führten zur Formulierung der "klassischen Doppelbindungsregel". Sie besagt, daß Elemente mit einer Hauptquantenzahl >2 nicht zur Ausbildung von (p-p) π -Bindungen mit sich selbst oder mit anderen Elementen fähig sein sollten.

Als Anfang der fünfziger Jahre diese Regel formuliert wurde, war in der Tat beispielsweise kein σ^2 -Phosphor, d.h. ein dreiwertiger Phosphor, der aufgrund einer Doppelbindung nur zweifach koordiniert ist, bekannt.

Zwar finden sich in frühen Veröffentlichungen aus der Phosphorchemie häufig Formulierungen mit doppelt gebundenen P(III). So erscheint das auf Michaelis⁵ zurückgehende Phosphobenzol mit der gleichen Formel wie das Azobenzol und war sogar noch 1952 so formuliert in der Literatur zu finden⁶. Jedoch dem zunehmenden Interesse für diese Verbindung ist es zu verdanken, daß 1956 das Phosphobenzol als Cyclotetraphenylphosphan erkannt wurde⁷. Auch die Gruppierung -P=N- mit zweifach koordiniertem Phosphor tauchte häufig auf, jedoch bereits um die Jahrhundertwende weicht diese Formulierung, vornehmlich durch Michaelis³ veranlaßt, der Vierringstruktur, die heute gesichert ist⁴. Die "klassische Doppelbindungsregel" hatte also für den Phosphor(III) bis 1960 Gültigkeit.

In jüngerer Zeit hat man vielfach versucht, die "klassische Doppelbindungsregel" durch die Darstellung von Gegenbeispielen zu widerlegen. Gerade mit P(III) waren diese Bemühungen auch erfolgreich. Die Phosphacyanine mit dem Strukturelement $-\text{P}=\text{C}<$ wurden bereits 1964 von Dimroth und Hoffmann¹⁶ dargestellt. Verbindungen mit dem gleichen Strukturelement folgten später noch von Becker¹⁰, Issleib¹¹, Bickelhaupt¹² und Appel¹³. Verbindungen mit dem Strukturelement $-\text{P}=\text{N}-$ konnten von Niecke¹⁴ und Scherer¹⁵ erhalten werden, während die Darstellung von Verbindungen mit der Gruppierung

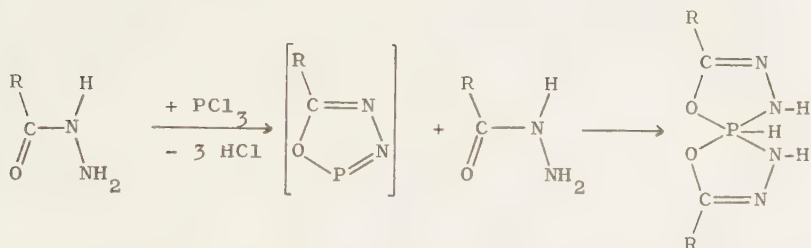
-P=P< Fluck⁹ gelang. Ein ähnlich aufgebautes, jedoch bei Raumtemperatur nicht mehr stabiles System wurde bereits 1961 von Burg und Mahler⁸ beschrieben. Zu diesen offenkettigen Verbindungen gesellten sich alsbald auch cyclische. So hatten schon 1966 die Bemühungen, ein dem Pyridin entsprechendes λ^3 -Phosphorin darzustellen, durch Märkl¹⁷ Erfolg. Ihm gelang auch die Darstellung des 1.4 λ^3 -Azaphosphorins¹⁸. Bickelhaupt konnte diese Verbindungsklasse durch das 2- λ^3 -Phospha-naphthalin¹⁹ und das 9- λ^3 -Phospha-anthrazen²⁰ bereichern. Ihren Höhepunkt fand die Phosphabenzolchemie in der Darstellung ihres unsubstituierten Vertreters durch Ashe²¹. Der erste und lange Zeit auch einzige Vertreter eines zweifach koordinierten Phosphors im Fünfring war das 1.2.3 λ^3 -Diazaphosphol, den Shvetsov-Shilovskii 1967 erhalten konnte²². Erst 1974 folgte das 1.2.4.3 λ^3 -Triazaphosphol, dargestellt von Charbonnel und Barrans²³. Issleib²⁴ fügte den Fünfringphospholen noch das Benzo-1.3 λ^3 -azaphosphol hinzu. Das bereits 1962 von Korte²⁵ beschriebene Benzo-1.3.2 λ^3 -diazaphosphol stellte sich jedoch als tetramere Verbindung heraus. Daraus kann man das monomere Benzo-1.3.2 λ^3 -diazaphosphol durch Lewis-Säuren stabilisieren und isolieren²⁶.

Obige Zusammenstellung der Verbindungen mit zweifach koordinierten Phosphor macht klar, daß die "klassische Doppelbindungsregel" für Verbindungen dieser Art nicht mehr haltbar ist.

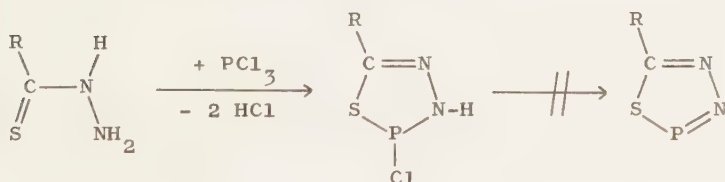
A.2 Der σ^2 -Phosphor, in einer "mißlichen Lage"?

Wenn mit den vorstehend genannten Fällen die σ^2 -Phosphor-Verbindungen auch aus der Reihe der "non existent compounds" zu streichen sind, so sollte der σ^2 -Phosphor darin doch sehr zu Reaktionen neigen, die ihn aus der "mißlichen Lage" befreien. So konnte Niecke²⁸ am Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphan zeigen, daß es sehr leicht unter Erhaltung der Oxidationsstufe 1.2-Additionen eingeht oder dimerisiert, bzw. mit Halogenen in 1.1-Additionen seine Oxidationsstufe erhöht. Entsprechende 1.2- und 1.1-Additionen kennt man auch von den λ^3 -Phosphorinen²⁹. Auch lassen sich durchaus nicht alle Fünfring- σ^2 -phosphaheterocyklen darstellen, an die man in Analogie zu den oben erwähnten Aza- σ^2 -phospholen (siehe A.1) denken kann. So führt die Umsetzung von Acylhydrazinen mit Phosphortrichlorid nicht zum

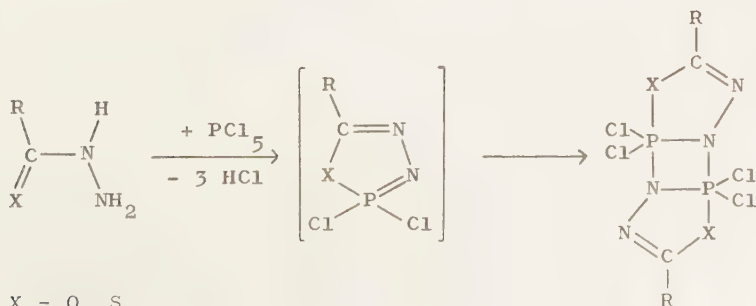
1.3.4.2 λ^3 -Oxadiazaphosphol. Es kann lediglich als Zwischenstufe vermutet werden, die dann mit einem weiteren Acylhydrazin in einer 1.2- und 1.1-Addition zum Spirophosphoran als Endprodukt weiterreagiert³⁰.



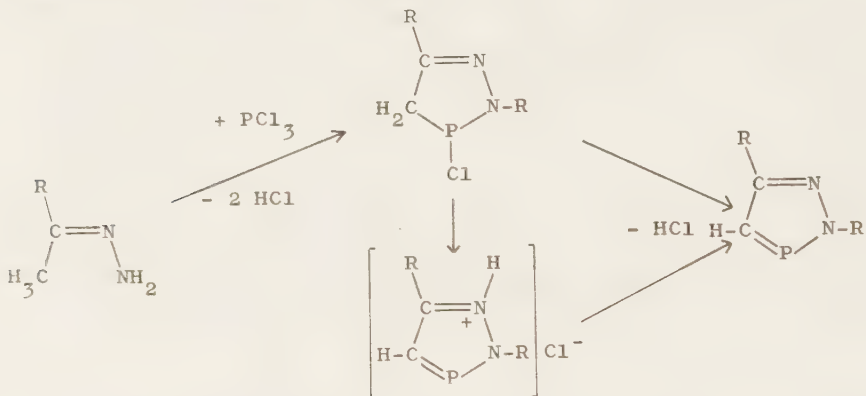
Ebensowenig kann man durch die Umsetzung von Thiohydraziden mit Phosphortrichlorid unter Abspaltung von drei HCl/mol die 1.3.4.2 λ^3 -Thiadiazaphosphole erhalten. Die Umsetzung bleibt auf der Stufe des 1.3.4.2 λ^3 -Thiadiazaphospholins stehen³².



Die entsprechenden λ^5 -Verbindungen lassen sich dagegen leicht darstellen. Phosphorpentachlorid reagiert mit Acylhydrazinen glatt zu den erwarteten 1.3.4.2 λ^5 -Oxa- bzw. -Thiadiazaphospholen, die über die P=N-Bindung dimerisieren^{31,32}.



Während hier die Verhältnisse offensichtlich zuungunsten der σ^2 -Phosphor-Verbindungen und auf der Seite der σ^3 -Phosphor- und σ^5 -Phosphor-Derivate liegen, entstehen umgekehrt die oben erwähnten σ^2 -Phosphorine und Aza- σ^2 -phosphole (siehe A.1) oft spontan aus solchen Derivaten durch Umlagerungen³³, reduktiven Eliminierungen³⁴, Dissoziationen³⁵ und 1.2-Eliminierungen²². Als Beispiel für die letztgenannten Reaktionen diene das 1.2.3.1³-Diazaphosphol.



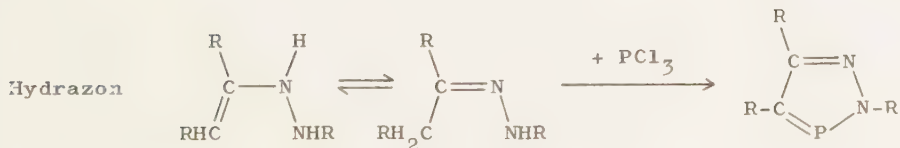
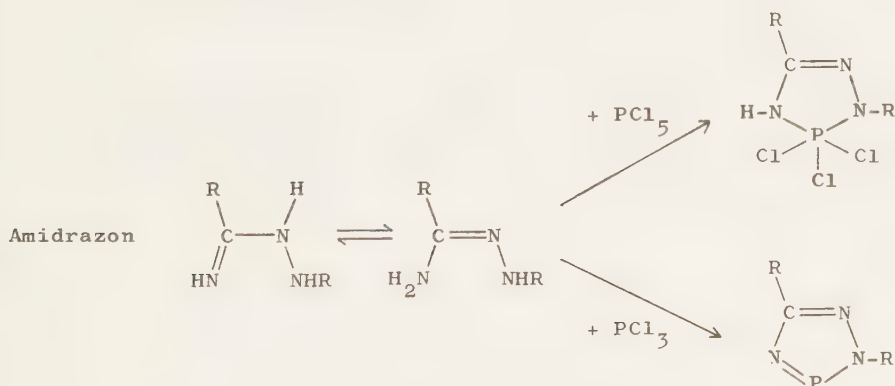
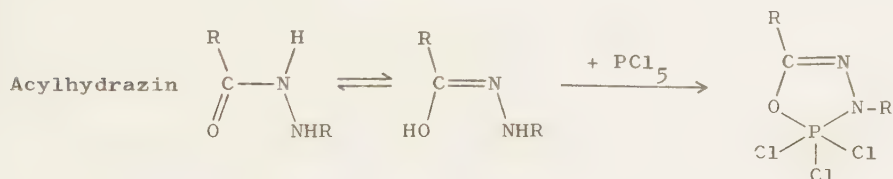
Dieses Diazaphosphol ließ sich bislang auch nicht zum σ^5 -Derivat oxidieren.

Nach den bisherigen Erfahrungen kann man also sagen, daß die "mißliche Lage" für den zweifach koordinierten Phosphor erträglich, ja manchmal sogar erstrebenswert wird, wenn er in ein mesomeriestabilisiertes π -System eingebaut ist. Das ist der Fall beim erwähnten Diazaphosphol. Wird darin der dem Phosphor benachbarte Kohlenstoff durch Sauerstoff oder Schwefel ausgetauscht, so geht die Stabilisierung aber weit zurück und die σ^2 -Phosphor-Derivate werden unzugänglich.

A.3 Aufgabenstellung

Auf dem Hintergrund dieser bekannten Reaktionen war für die vorliegende Arbeit die Aufgabe gestellt, die Umsetzungen der Amidrazone mit Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid zu untersuchen. Amidrazone sollten ein weiteres geeignetes viergliedrig-bi-

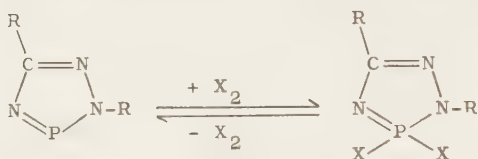
funktionelles System zur Synthese von Azaphospholen darstellen. Es steht zwischen den Acylhydrazinen, deren Phosphortrichlorid-³⁰ und Phosphorpentachlorid-Umsetzungen³¹ untersucht sind (wobei nur die letztere zu faßbaren 1:1-Verbindungen führt, siehe A.2) und den Hydrazonen, von denen nur die Phosphortrichlorid-Umsetzung^{22,35} bekannt ist.



Erstens knüpfte sich an dieses Vorhaben die Hoffnung, daß sich mit den Amidrazonen beide Umsetzungen (mit Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid) erfolgreich führen ließen und daß damit nebeneinander die entsprechenden Azaphosphole des 3- und des 5-wertigen

Phosphors zur Verfügung standen. λ^3 -Triazaphosphole vom angestrebten Typ wurden vor kurzem auf anderem Weg bereits zugänglich gemacht^{23,36}.

Zweitens sollte dann versucht werden, Beispiele für die wechselseitige Überführung von λ^3 - und λ^5 -Triazaphospholen zu finden,



Drittens sollten mit der Darstellung von λ^3 -Triazaphospholen mit unsubstituierten Stickstoff Umlagerungsmöglichkeiten eröffnet werden. Damit im Zusammenhang und darüber hinaus sollte allgemein die Nucleophilieverteilung auf die Heteroatome in den λ^3 -Triazaphospholen beleuchtet werden.

Überraschenderweise waren aber die zur Cyclocondensation notwendigen N-mono-substituierten Amidrazone teilweise noch unbekannt und eine Darstellungsmöglichkeit mußte erst gefunden werden. Deshalb wird anschließend ein Kapitel über Amidrazone der eigentlichen Arbeit vorausgestellt.

B Ergebnisse

B.1 Amidrazonhydrohalogenide

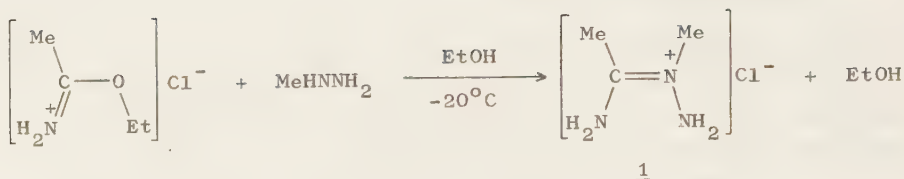
Die Verbindungsklasse der Amidrazone ist schon seit 1894 bekannt^{37,38}. Aus zwei Zusammenfassungen^{39,40} aus neuerer Zeit geht über sie hervor, daß es bis jetzt zwar sehr viele mehrfach N-substituierte Amidrazone gibt, die auch als freie Basen beständig sind, jedoch verhältnismäßig wenig einfach N-substituierte oder unsubstituierte, die nur als Hydrohalogenide stabil sind. Für meine Untersuchungen sind nur die letzten brauchbar, da bei der Cyclokondensation mit Phosphortrichlorid oder Phosphorpentachlorid mindestens drei Protonen als Chlorwasserstoff abspaltbar sein müssen, um die gewünschten Phosphole zu erhalten. Von den einfach N-substituierten Amidrazonhydrohalogeniden gibt es drei Isomere, nämlich N¹-, N²- und N³-substituierte. Die N¹-substituierten Amidrazonhydrohalogenide sind am besten untersucht und von ihnen gibt es auch die meisten Verbindungen. Jedoch ist der kohlenstoffgebundene Substituent immer aromatisch oder groß aliphatisch⁴¹. Die N²-substituierten Amidrazonhydrohalogenide sind unbekannt und von den N³-substituierte gibt es nur Beispiele mit aromatischen Substituenten am Kohlenstoff und am Stickstoff⁴²⁻⁴⁶.

Deshalb mußte vordringlich nach Synthesemöglichkeiten der N²-substituierten Amidrazonhydrohalogenide gesucht werden. Darüber hinaus sollten N¹- und N³-substituierte Amidrazonhydrohalogenide mit Methylgruppen als Substituenten dargestellt werden. N¹- und N²-Methylamidrazonhydrochloride sollten sich durch Substitution der entsprechenden Imidoesterhydrochloride mit Methylhydrazin darstellen lassen, während zu den N³-Methylamidrazonhydrochloriden der Weg über die N-Methylimidchloride⁴⁷ führen sollte. Außerdem wurde noch die Methylhydrazinsubstitution von Dithiobenzoesäurecarboxymethylester in Betracht gezogen.

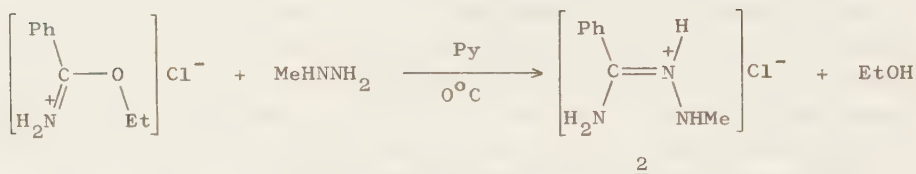
B.1.1 Darstellung und Darstellungsversuche

über Imidoesterhydrochloride

Modifiziert man die von W. Oberhummer veröffentlichte Darstellungsmethode des Acetamidrazonhydrochlorids⁴⁸ und setzt statt Hydrazin Methylhydrazin in Ethanol bei -20°C um, so erhält man das N²-Methylacetamidrazonhydrochlorid 1 (Versuch 1).

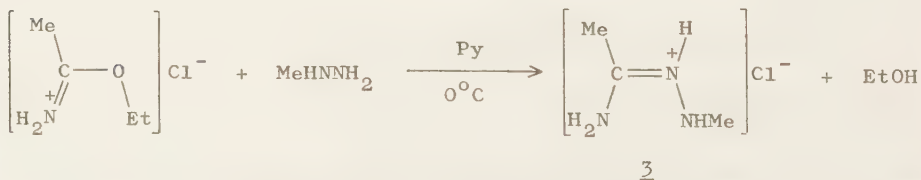


Hingegen ist bekannt, daß die Umsetzung von Benzimidoethylesterhydrochlorid mit Methylhydrazin in Pyridin bei 0°C zum N^1 -Methylbenzamidrazonhydrochlorid 2 führt⁴¹.



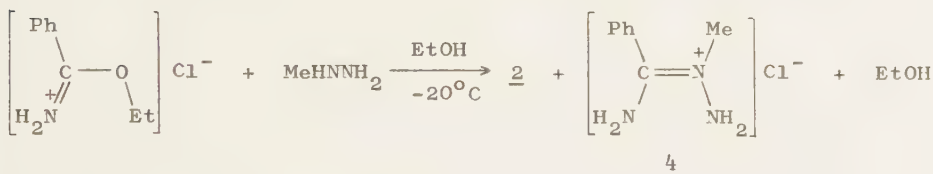
Offensichtlich hängt es primär vom Lösungsmittel ab, welches der beiden nucleophilen Zentren des Methylhydrazins zum Zuge kommt. Mit Hilfe dieses Effekts sollten sich daher das N^1 -Methylacetamidrazonhydrochlorid 3 und das N^2 -Methylbenzamidrazonhydrochlorid 4 bequem darstellen lassen.

So lieferte die Umsetzung des Acetimidoethylesterhydrochlorids mit Methylhydrazin in Pyridin bei 0°C ein Gemisch von N^1 - und N^2 -Methylacetamidrazonhydrochlorid im Verhältnis 2:1. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ethanol läßt sich dieses Verhältnis zugunsten des N^1 -Methylacetamidrazonhydrochlorids 3 bis auf 10:1 verschieben (Versuch 2). Da die Folgeprodukte leichter trennbar sind, genügt es, das 2:1-Gemisch einzusetzen.



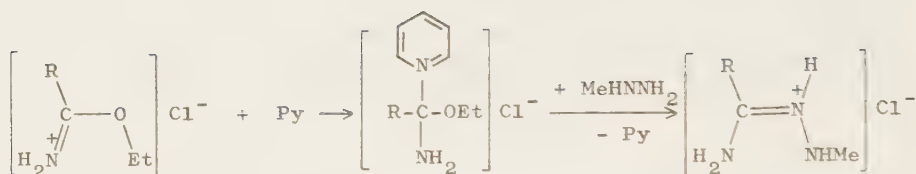
Wir ' umgekehrt Benzimidoethylesterhydrochlorid mit Methylhydrazin in Ethanol bei -20°C analog Versuch 1 umgesetzt, so bildet sich

zwar das infolge des Lösungsmittelleffektes erwartete N²-Methylbenzamidrazonhydrochlorid 4, jedoch liegt es nur im Verhältnis 1:4 neben dem N¹-Isomeren 2 vor (Versuch 3). Durch Umkristallisieren läßt sich das ungünstige Verhältnis nicht verbessern, so daß dieser Weg präparativ nicht brauchbar ist.



Bei der Substitution der Ethoxygruppe im Imidoesterhydrochlorid durch Methylhydrazin sollte, falls das Lösungsmittel keinen Einfluß hat, dessen basischerer Methylstickstoff am Substitutionszentrum angreifen. Das Produkt sollte daher ein N²-Methylamidrazonhydrochlorid sein. Diese Erwartung wird jedoch nur bei der Umsetzung des Acetimidoethylesterhydrochlorids mit Methylhydrazin in Ethanol ganz erfüllt (vgl. Tab.1). Mit dem Benzimidoethylesterhydrochlorid entsteht unter gleichen Bedingungen nur noch ein Gemisch von N¹- und N²-Isomeren. Da Ethanol keinen merklichen Lösungsmittelleinfluß zeigt, ist dieses Ergebnis auf die größer gewordene Abschirmung des Substitutionszentrums durch die Phenylgruppe zurückzuführen. Der Nucleophilieunterschied der beiden Stickstoffe des Methylhydrazins ist offenbar so gering, daß dieser geringe Abschirmungsunterschied bereits ausreicht, um den Angriff durch den weniger nucleophilen, dafür aber sterisch weniger behinderten Stickstoff zu ermöglichen.

Daß andererseits bei den Umsetzungen mit Pyridin als Lösungsmittel bevorzugt die N¹-Methylamidrazonhydrochloride entstehen (vgl. Tab. 1), ist nur durch das Eingreifen des Pyridins in die Reaktion zu verstehen. Durch die Bildung eines Pyridinaddukts des Imidoesterhydrochlorids ist das Substitutionszentrum sterisch stark abgeschirmt und offensichtlich nur für den sterisch weniger behinderten Stickstoff leicht zugänglich. Die Reaktion führt daher auch zu den N¹-Methylamidrazonhydrochloriden.



Eine mögliche andere Erklärung für den beobachteten Lösungsmittel- einfluß ergibt sich, wenn man bedenkt, daß man mit Pyridin als Lösungsmittel im basischen Milieu arbeitet, in dem eine Assozia- tion des Methylhydrazins mit dem Imidstickstoff für die Einlei- tung der Substitution wichtig werden kann:

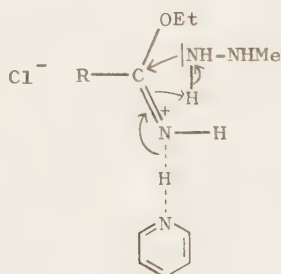


Tabelle 1:

Isomerenverteilung in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

R	Me		Ph	
Lösungsmittel	EtOH	Py	EtOH	Py
Versuch	1	2	3	(Lit. 5)
N ¹ -Isomer: $\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{MeHN} \end{array} = \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} \right] \text{Cl}^-$	0%	66,6%	80%	100%
N ² -Isomer: $\left[\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} = \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} \right] \text{Cl}^-$	100%	33,3%	20%	0%

Über Imidchloride

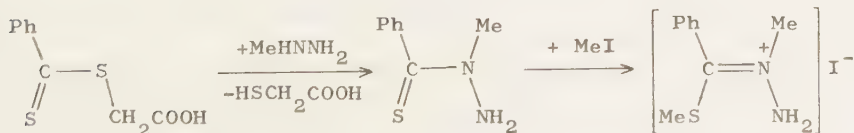
Das N^3 -Methylbenzamidrazonhydrochlorid wurde durch Reaktion von Hydrazin mit dem leicht zugänglichen N-Methylbenzimidchlorid darzustellen versucht. Eine ähnliche Reaktion, die, ausgehend vom 1,1-Dimethylhydrazin und dem N-Methylbenzimidchlorid, zum N^1, N^1, N^3 -Trimethylbenzamidrazonhydrochlorid führt, ist in der Literatur beschrieben⁴⁹.

Es zeigt sich aber ein erheblicher Unterschied zwischen der Reaktion des unsubstituierten und des 1,1-disubstituierten Hydrazins. Kann bei letzterem das zunächst entstehende N^1, N^1, N^3 -Trimethylbenzamidrazonhydrochlorid nicht weiterreagieren, so ist im anderen Fall die Tendenz des N^3 -Methylbenzamidrazonhydrochlorids, das über zwei acide Protonen am N^1 -Stickstoff verfügt, weiterzu-reagieren, offenbar so stark, daß es nicht isoliert werden kann (Versuch 4).

Im Rahmen dieser Arbeit gelang die Darstellung eines N^3 -Methylamidrazonhydrochlorids nicht. Deshalb wurden die Umsetzungen von Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid auf das bereits be-kannte N^3 -Phenyl- α -picolinsäureamidrazon 7⁴⁸ beschränkt.

Über Dithiobenzoessäurecarboxymethylester

Da sich das N^2 -Methylbenzamidrazonhydrochlorid 3 über Imidoesterhydrochloride nicht isomerenrein darstellen läßt, wurde ein Darstellungsversuch über den Dithiobenzoessäurecarboxymethylester un-ternommen. Von ihm ist bekannt, daß er mit Methylhydrazin selek-tiv das N^1 -Methylthiobenzhydrazid bildet⁵⁰, das mit Methyljodid zum N^1 -Methylbenzoessäurehydrazidmethylthioesterhydroiodid methy-liert werden kann⁵¹.



Behandelt man dieses mit einer wässrigen Ammoniaklösung, so bildet sich das gewünschte N²-Methylbenzamidrazonhydroiodid 4' (Versuch 5).

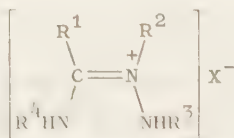


Über diesen von Grashey und Baumann aufgezeigten Reaktionsweg¹⁷⁹ läßt 4' isomerenrein in brauchbarer Ausbeute gewinnen.

B.1.2 ¹H-NMR-Daten

In Tabelle 2 sind die ¹H-NMR-Daten aller Amidrazonhydrohalogenide, die noch im Verlauf dieser Arbeit verwendet werden, zusammengestellt. Außer den unter Punkt B.1.1 erwähnten Amidrazonhydrohalogenide 1 bis 4' und 7 sind dies noch das Acetamidrazonhydrochlorid 5⁴⁸ und das im Sinne eines Me NMe₂-Austausches analoge N,N-Dimethyl-N'-aminoguanidinhydroiodid 6⁵². Die Verschiebungen der Phenylprotonen wurden wie in der ganzen Arbeit weggelassen.

Tabelle 2



Verb.	Reste					$\delta^1\text{H}$			LM
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X	CCH ₃	NCH ₃	NH ^{a)}	
<u>1</u>	Me	Me	H	H	Cl	2.41	3.45	9.1; 5.8	DMSO-d ₆
<u>2</u>	Ph	H	Me	H	Cl	-	2.75	9.6; 7.6	
<u>3</u>	Me	H	Me	H	Cl	2.21	2.52	9.2; 5.8	
<u>4</u>	Ph	Me	H	H	Cl	-	3.36	9.5; 6.1	
<u>4'</u>	Ph	Me	H	H	I	-	3.34	9.2; 5.6	
<u>5</u>	Me	H	H	H	Cl	2.23	-	11.1; 9.5; 8.5	MeOH-d ₄
<u>6</u>	NMe ₂	H	H	H	I	-	3.10	4.76	
<u>7</u>	Py	-	H	Ph	-	-	-	5.3	DMSO-d ₆

a) eine eindeutige Zuordnung der NH-Protonen ist nicht möglich

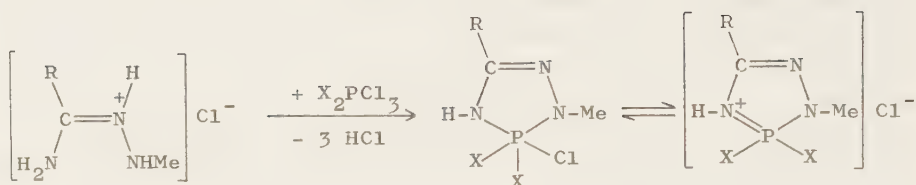
Bei dieser Aufstellung fällt auf, daß die Signale der stickstoffgebundenen Methylgruppen bei den N²-methylsubstituierten Amidrazonhydrohalogeniden deutlich tiefer (um ca. 0.7 ppm) kommen als bei den N¹-Isomeren. Dies bedeutet, daß bei den ersteren die Methylprotonen stärker entschirmt sind, d.h. die Methylgruppe liefert hier mehr Elektronen an das Amidrazonsystem, so daß das N²-Methylisomere basischer sein sollte als das N¹-Methylisomere. Dieser Unterschied wird sich noch deutlich bei den Umsetzungen mit Phosphorchloriden bemerkbar machen.

B.2 Die äquimolaren Reaktionen von Amidrazonen mit Phosphorpentachlorid

Die vielen bekannten Cyclokondensationen eines viergliedrig-bifunktionellen Partners mit Phosphorpentachlorid legen nahe, daß dieser Reaktionstyp auch mit einem mono-N-substituierten oder unsubstituierten Amidrazonhydrohalogenid möglich ist. Wie sich zeigt, führt die Cyclokondensation allerdings nicht sofort durch die mögliche Abspaltung von vier Mol Halogenwasserstoff zum 1.2.4.3λ⁵-Triazaphosphol, sondern in Abhängigkeit von den eingesetzten Amidrazonhydrohalogeniden zunächst zu chlorwasserstoffreicheren Vorläufern, in denen die Phosphorvalenzen zunehmend vom Chlor auf den Stickstoff übergehen. Welche Stufe erreicht wird, hängt von den Substituenten und den Bedingungen ab. Am augenfälligsten ist der Unterschied, den die Stellung der N-Methylgruppe mit sich bringt. Die Umsetzungen von Amidrazonhydrohalogeniden mit Phosphorpentachlorid im Molverhältnis >1, die zu einer Reihe polycyclischer Verbindungen führen, werden später (B.8.5.3) behandelt.

B.2.1 Primärprodukte der Cyclokondensation von Amidrazonen mit Phosphorpentachlorid

Das N¹-Methylbenz- und -acetamidrazon-hydrochlorid 2 und 3 spalten mit PCl₅ bei Raumtemperatur drei mol Chlorwasserstoff ab. Analog verläuft auch die Umsetzung von 2 mit Trichlordiphenylphosphoran.



R = Ph: 2

R = Ph; X = Cl: 8 (Versuch 6)

R = Me: 3

R = Me; X = Cl: 9 (Versuch 7)

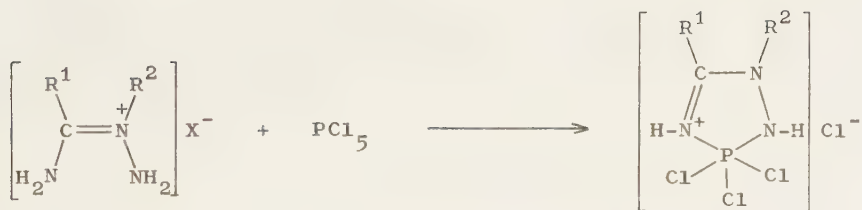
R = Ph; X = Ph: 10 (Versuch 8)

Tabelle 3: NMR-Daten der Verbindungen 8 bis 10

Verb.	Reste		$\delta^1\text{H}$			$^3\text{J}_{\text{PH}}$	$\delta^{31}\text{P}$	LM
	R	X	CMe	NMe	NH			
<u>8</u>	Ph	Cl	-	3.30	6.4	13.0	-75.0	CDCl_3
<u>9</u>	Me	Cl	2.06	3.27	11.6	8.8	30.5	
<u>10</u>	Ph	Ph	-	3.30	12.8	8.0	58.0	

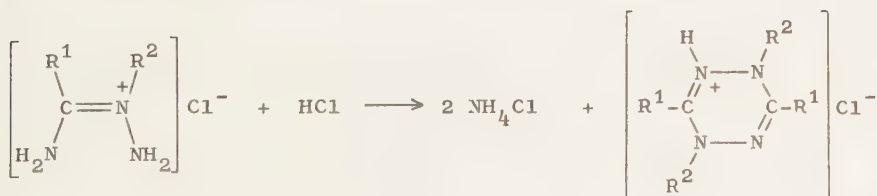
Diese Produkte haben trotz entsprechender Zusammensetzung nicht die gleiche Struktur. Verbindung 8 zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Hochfeldverschiebung, die charakteristisch für einen pentakoordinierten Phosphor ist. Hingegen liegen die der Verbindungen 9 und 10 im Bereich des tetrakoordinierten Phosphors. 8 liegt also als 1.2.4.3 λ^5 -Triazaphospholin vor, während 9 und 10 als 1.2.4.3 λ^5 -Triazaphospholhydrochloride vorliegen. Die ionische Struktur von 9 und 10 wird durch das ^1H -NMR-Spektrum weiter untermauert. Eine positive Ladung im Molekül zieht eine stärkere Entschirmung des NH-Protons nach sich. Dieses stark entschirmt erwartete NH-Proton wird bei 9 und 10 gefunden (ca. 6 ppm tiefer als bei 8).

Die N^{2-} oder N-unsubstituierten Amidrazonhydrohalogenide 1 und 4 bis 6 jedoch cyclokondensieren bei gleichen Bedingungen nur unter Abspaltung von zwei Halogenwasserstoffen pro Mol zu den entsprechenden 1.2.4.3 λ^5 -Triazaphospholinhydrochloriden.



<u>4'</u>	$\text{R}^1 = \text{Ph} ; \text{R}^2 = \text{Me} : \underline{11}$ (Versuch 9)
<u>1</u>	$\text{R}^1 = \text{Me} ; \text{R}^2 = \text{Me} : \underline{12}$ (Versuch 10)
<u>2</u>	$\text{R}^1 = \text{Me} ; \text{R}^2 = \text{H} : \underline{13}$ (Versuch 11)
<u>6</u>	$\text{R}^1 = \text{NMe}_2 ; \text{R}^2 = \text{H} : \underline{14}$ (Versuch 12)

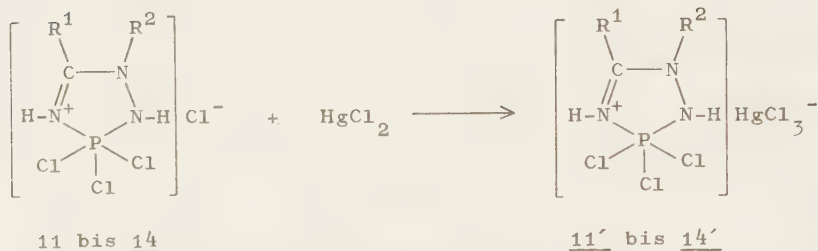
Die Verbindungen 8 bis 14 sind erwartungsgemäß hydrolyseempfindlich. Während die Verbindungen 8 bis 10 durch 24ständiges Rückflußkochen in Chloroform ein weiteres HCl/mol verlieren und die entsprechenden 1.2.4.3λ⁵-Triazaphosphole bilden (siehe B.2.2, Versuche 13 und 14, halten die 1.2.4.3λ⁵-Triazaphospholinhydrochloride 11 bis 14 dieser Behandlung stand (siehe B.2.2, Versuche 17 bis 20). Die Verbindungen 11 bis 13 sind mit Dihydotetrazinium- und Ammoniumchlorid verunreinigt, wie sich anhand der ¹H-NMR-Spektren aufzeigen läßt. Die verunreinigenden Nebenprodukte entstehen durch eine Selbstkondensation des Amidrazons:



Da weder das entstandene Ammoniumchlorid noch das Dihydotetrazinhydrochlorid bei den weiteren Umsetzungen störend sind, wurde auf deren Abtrennung verzichtet. Der Prozentsatz der Beimengungen kann aus den ¹H-NMR-Spektren ungefähr ermittelt werden, was dann

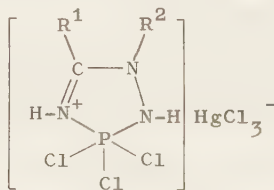
die entsprechende Korrektur der Analysen erlaubt (siehe C.4).

Da von den Verbindungen 11 bis 14 wegen deren Schwerlöslichkeit keine NMR-Spektren aufgenommen werden konnten, wurden sie im NMR-Rohr in die entsprechenden Trichloromercurate 11' bis 14' überführt.



Dabei entstehen durch Zugabe einer äquimolaren Menge von HgCl_2 zur Suspension der Triazaphospholium-chloride in Acetonitril und Erwärmen übersättigte Lösungen der Trichloromercurate, aus denen diese verzögert genug auskristallisieren um eine rasche Aufnahme der NMR-Spektren (Tabelle 4) zu ermöglichen.

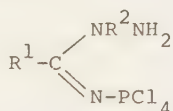
Tabelle 4: NMR-Daten der Verbindungen 11' bis 14'



Verb.	Reste		$\delta^1\text{H}$			$^4\text{J}_{\text{PH}}$ PNNCH	$\delta^{31}\text{P}$	LM
	R^1	R^2	CMe	NMe	NH			
<u>11'</u>	Ph	Me	-	3.73	9.4 bis 9.9	2.0	-88.0	MeCN-d_3
<u>12'</u>	Me	Me	2.44	3.71	9.2 bis 9.8	2.1	-90.0	
<u>13'</u>	Me	H	2.52	-	9.6 bis 9.9	-	-82.0	
<u>14'</u>	NMe_2	H	-	3.08	6.5 bis 8.0	-	-61.0	

Die Spektren bestätigen die angeschriebene Struktur dieser Verbindungen durch die für den pentakoordinierten Phosphor charakteristische ^{31}P -Hochfeldverschiebung und durch die zu einem Kation passende Lage des NH-Signals bei tiefem Feld.

Auch für die Produkte 11 bis 14 darf man annehmen, daß sie, wie schon vorgeschlagen, als Triazaphospholinhydrochloride vorliegen. Die noch denkbare offenkettige Alternative würde auch nicht mit dem hohen Zersetzungspunkt (350°C) und der Schwerlöslichkeit der Verbindungen übereinstimmen.

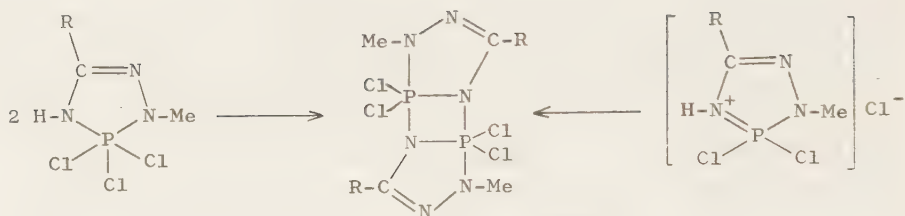


Die Umsetzung des N^3 -Phenyl- α -picolinsäureamidrazons 7 mit Phosphorpentachlorid verläuft nicht einheitlich. Zwar entwickelt sich auch hier Chlorwasserstoff, jedoch scheint der Pyridylrest von 7 mit Phosphorpentachlorid Addukte einzugehen. In Ermangelung anderer N^3 -substituierter Amidrazone wurde die Umsetzung nicht weiter untersucht.

B.2.2 1.2.4.3 λ^5 -Triazaphosphol-Dimere

B.2.2.1 Darstellung

Bereits beim Rückflußkochen in Methylenchlorid spalten das 3.3.3-Trichlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphospholin 8 oder auch das 3.3-Dichlor-2.5-dimethyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphospholhydrochlorid 9 ein weiteres HCl/mol ab und bilden die entsprechenden 1.2.4.3 λ^5 -Triazaphosphol-Dimeren 15 und 16 (Versuche 13 und 14). Mit Triethylamin gelingt diese HCl-Abspaltung natürlich auch (Versuche 15 und 16).



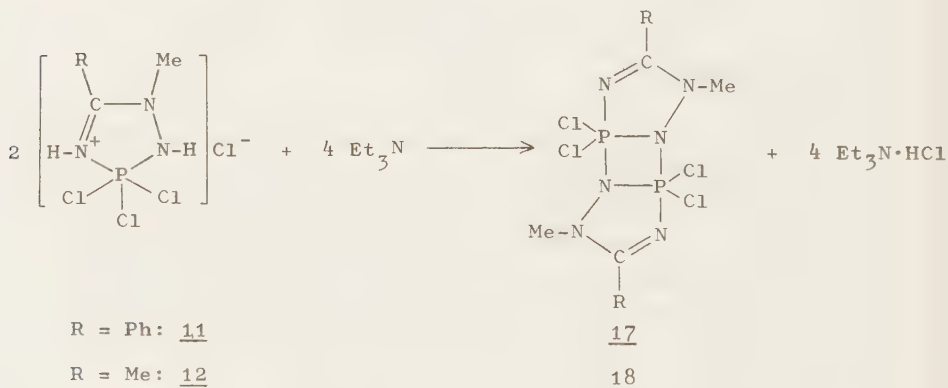
R = Ph: 8

R = Ph: 15

R = Me: 16

R = Me: 9

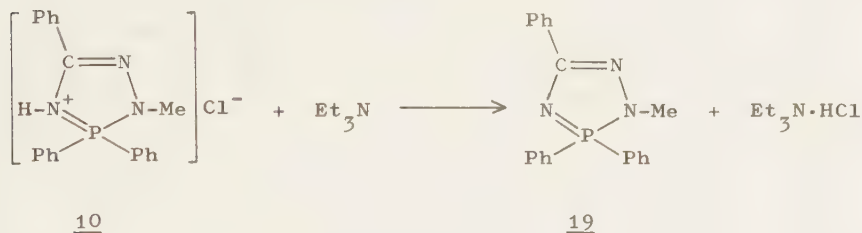
Im Gegensatz dazu läßt sogar Rückflußkochen in Chloroform die Verbindungen 11 bis 14 unbeeindruckt: sie spalten kein weiteres HCl/mol ab und bleiben unverändert (Versuche 17 bis 20). Um bei den 1.2.4.3 λ^5 -Triazaphospholinhydrochloriden 11 und 12 zwei weitere HCl/mol abzuspalten, ist Triethylamin als Hilfsbase notwendig, und man erhält die entsprechenden 1.2.4.3 λ^5 -Triazaphosphol-Dimeren 17 und 18 (Versuche 21 und 22).



Im Fall der N-unsubstituierten Verbindungen 13 und 14 ist das Ergebnis bei gleichen Reaktionsbedingungen uneinheitlich und die Produkte konnten nicht identifiziert werden. Das dimere 3.3-Dichlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol 15 ist farblos kristallin und hydrolyseempfindlich. In Lösung ist 15 bis 150°C stabil.

Die anderen drei dimeren 1.2.4.3λ⁵-Triazaphosphole 16 bis 18 konnten wegen zu geringer Stabilität nicht in Substanz isoliert werden. NMR-spektroskopisch ließen sie sich jedoch eindeutig nachweisen (B.2.2.2). Außerdem konnten sie mit Dimethylamin abgefangen werden (B.3.1).

Das 2-Methyl-3.3.5-triphenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphospholhydrochlorid 10 spaltet ebenfalls mit Triethylamin sein letztes HCl/mol ab und man erhält das gelb-kristalline 2-Methyl-3.3.5-triphenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol 19 (Versuch 23).



Aufgrund der Elektronegativitätensumme der exocyclischen Phosphorsubstituenten von 5.0 (siehe B.4) ist hier die Dimerisierung über die Phosphazenenbindung nicht mehr zu erwarten und 19 liegt monomer vor.

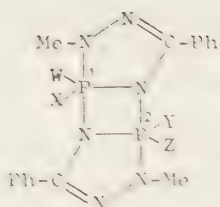
Wegen der Analogie in der Darstellung wurde 19 trotzdem unter dem Punkt "1.2.4.3λ⁵-Triazaphosphol-Dimere" beschrieben. Die NMR-Daten findet man in Tabelle 10 (B.3.1), wo alle in dieser Arbeit dargestellten monomeren 1.2.4.3λ⁵-Triazaphosphole zusammengestellt sind.

B.2.2.2 NMR-Daten

Um die NMR-Daten aller in dieser Arbeit dargestellten 3.3-disubstituierten 2-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol-Dimeren im Zusammenhang diskutieren zu können, wurden sie in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Von den 3.3-Dihalogen-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol-Dimeren 15, 20 und 21 wurden auch ¹³C-NMR-Spektren aufgenommen, deren Daten in Tabelle 6 zusammengestellt sind.

Tabelle 5

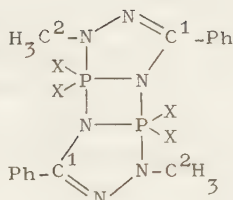


Verb.	Reste				^1H		^{31}P		$J_{\text{P}^1\text{P}^2}$	J_{PH}		beschr. unter
	W	X	Y	Z	N^1	N^2	P^1	P^2		P^1Me^1	P^2Me^2	
<u>20</u>	F	F	F	F	3.27		-61.5		154.0	8.3 ^b		B.3.1
<u>15</u>	Cl	Cl	Cl	Cl	3.43		-63.0		a	15.7 ^b		B.8.5
<u>21</u>	Br	Br	Br	Br	3.28		-128.0		a	18.5 ^b		
<u>22</u>	Cl	Cl	Cl	Br	3.42	3.35	-66.5	-95.7	191.3	15.2	17.0	B.2.2.5
<u>23</u>	Cl	Br	Cl	Br	3.33		-97.5		a	17.2 ^b		
<u>24</u>	Cl	Br	Br	Br	3.34	3.30	-98.1	-125.0	180.7	17.1	18.3	
<u>25</u>	Cl	SPh	Cl	SPh	3.67		-58.6		a	12.2 ^b		B.8.5.2
<u>26</u>	Cl	Cl	Cl	SPh	c		-59.5 -57.1 ⁱ		d	c		
<u>27</u>	Cl	SoPh	Cl	SoPh			-78.7		a			
<u>28</u>	Cl	Cl	Cl	SoPh			-57.1	-81.7	110.1			
<u>29</u>	Pzl	Pzl	Pzl	Pzl	2.47		-72.5		a	9.2 ^b		B.3.1

Pzl = Pyrazol

- a) kann nicht aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum entnommen werden, da $\text{P}^1 = \text{P}^2$
- b) angegebener Wert entspricht N, da $\text{AX}_3\text{A}'\text{X}'_3$ -Spinsystem
- c) auf ^1H -NMR-Spektren wurde verzichtet, da diese Verbindungen nur durchlaufen werden (siehe B.8.5.2). Im engen NMe-Bereich sind daher viele Signale zu erwarten, die sich nicht mehr zuordnen lassen.
- d) innere Linien eines AB-Spinsystems, das sich schon sehr dem A_2 -Fall nähert. Die beiden äußeren Linien konnten im ^{31}P -NMR-Spektrum aufgrund der geringen Intensität nicht mehr aufgefunden werden.

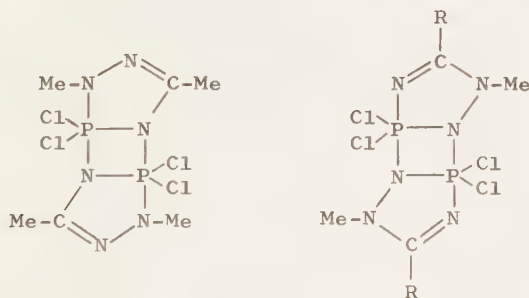
Tabelle 6



Verbindung	X	$\delta^{13}\text{C}$		N_{PC}		LM
		C ¹	C ²	PC ¹	PC ²	
<u>20</u>	F	146.8	37.6	18.6	10.9	CDCl ₃
<u>15</u>	Cl	146.6	39.9	18.9	9.5	
<u>21</u>	Br	144.9	38.7	20.7	8.8	

Die 1,2,4,3 λ^5 -Triazaphosphol-Dimeren 16 bis 18 unterscheiden sich von den zuvor aufgeführten durch ihre Instabilität und die in Tabelle 7 zusammengestellten NMR-Daten sind der einzige Beweis ihrer Existenz.

Tabelle 7



Verbindung	R	$\delta^1\text{H}$		N_{PH}			$\delta^{31}\text{P}$	LM
		CMe	NMe	PNCH	PNNCH	PNCCH		
<u>16</u>	-	2.35	3.23	14.0	-	0.5	-67.5	CDCl ₃
<u>17</u>	Ph	-	4.00	-	a	-	-65.5	
<u>18</u>	Me	2.43	3.67	-	2.3	5.0	b	

a) Signal nicht aufgelöst; b) Konzentration nicht ausreichend

In den Verbindungen 15 bis 29 (außer 19) sind zwei 1H- bzw. 2H-1.2.4.3λ⁵-Triazaphosphole zumindest formal über ihre 2.3- bzw. 3.4-ständige Phosphazenenbindung zu Dimeren zusammengetreten. Die damit verbundene Pentakoordination des Phosphors ist aus der ³¹P-Hochfeldverschiebung zu erkennen. Bei den Verbindungen mit jeweils gleichen Substituenten am 1- und 2-Phosphor wird die dimere und symmetrische Struktur aus den ¹H-Signalen der Methylprotonen (Tabelle 5) und den ¹³C{¹H}-Signalen der Methyl- und Ringkohlenstoffatome (Tabelle 6) sofort offensichtlich. Sie alle stellen 1:2:1-Tripletts mit verbreiteter Mittellinie dar (Abbildungen 1 und 2) und sind jeweils als X-Teil von (AX_n)₂-Spektren mit n = 3 bzw. 1 zu deuten. Dieser besteht zu gleichen Anteilen an der Gesamtintensität aus einem Dublett mit dem Linienabstand N = J_{AX} + J_{AX}, und im Falle J_{AA} >> (J_{AX} - J_{AX}) einer nicht mehr aufgelösten Überlagerung der Linien der restlichen Übergänge in der Signalmitte⁵³. Der besagte Fall ist für diese Verbindungen aufgrund der relativ großen PNP-Kopplung (J_{AA}) gegeben, die sich direkt aus den ³¹P-Spektren der unsymmetrisch P-substituierten Triazaphospholen entnehmen läßt (AB-System). Die ³¹P-Signale bilden unter dieser Voraussetzung als A-Teil von (AX₃)₂-Spektren (bei den Monomethyl-triazaphospholen) ein Pseudoseptett (Abbildung 2).

Die NMR-Spektren des 3.3-Difluor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol-Dimeren 20 werden unter B.3.1 diskutiert. Sie erlauben die Berechnung der verschiedensten nicht direkt aus den Spektren zu entnehmenden Kopplungen.

Abbildung 1: ^1H -NMR-Spektrum von 18

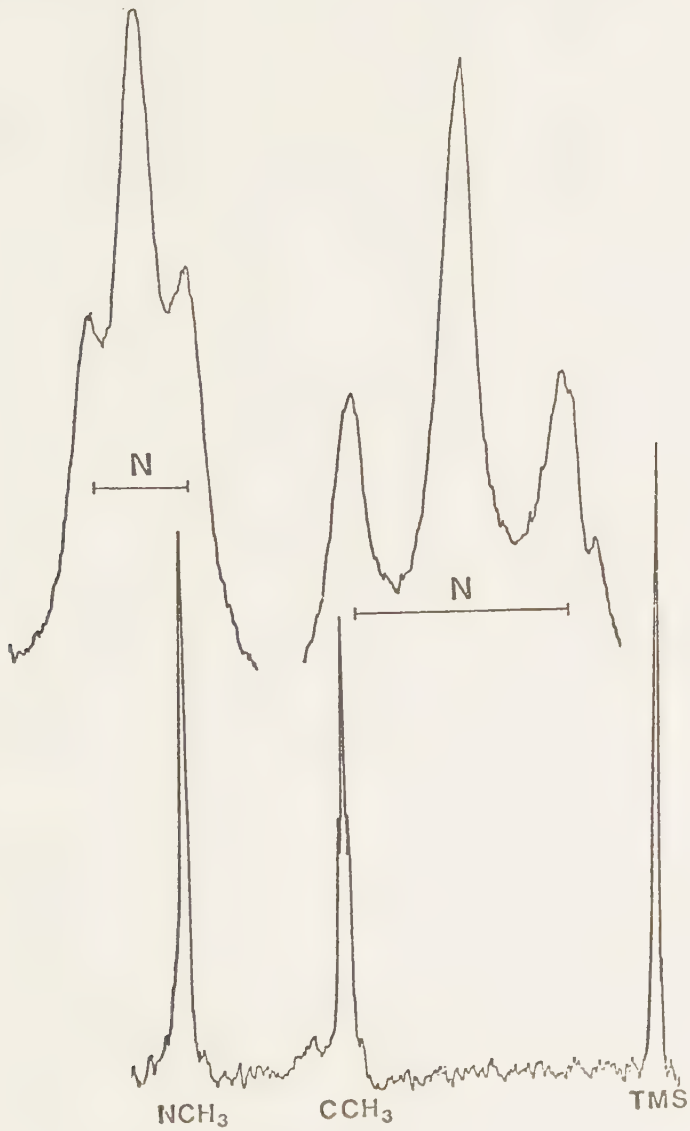
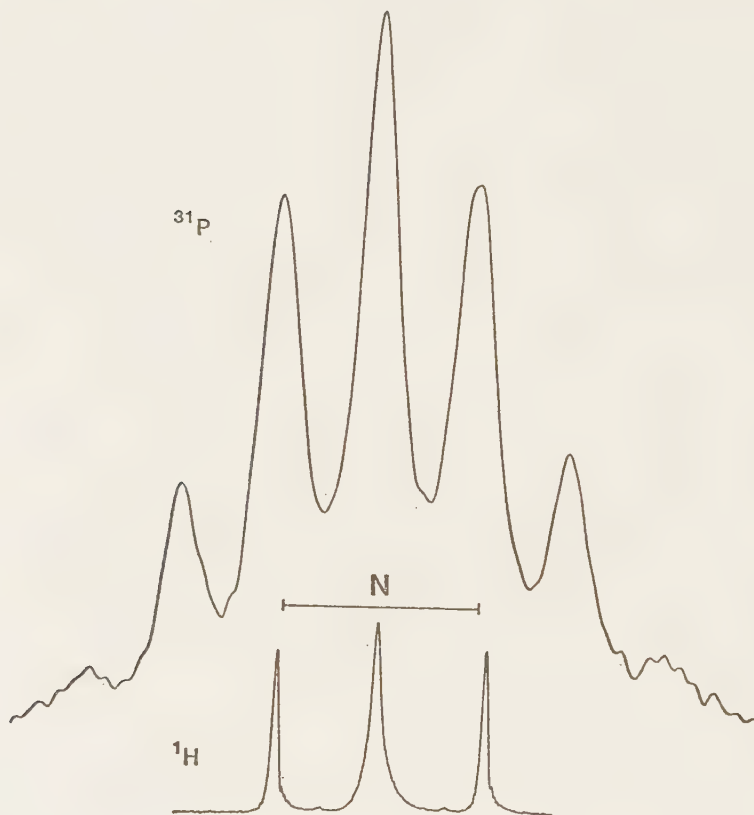


Abbildung 2: ^1H -gekoppeltes ^{31}P - und $^1\text{H}_{\text{NMe}}$ -Signal von 15



B.2.2.3 Massenspektren

In Tabelle 8 sind die Massenspektren der 3.3-Dihalogen-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3.1⁵-triazaphosphol-Dimeren 20, 15 und 21 und des 2-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3.1³-triazaphosphols 30 (X = F, Cl, Br, fehlt) zusammengestellt.

Es zeigt sich, daß sich die Zerfallsschemata in Abhängigkeit von X deutlich voneinander unterscheiden.

Tabelle 8: Massenspektren (80°C) der Dihalogentriazaphosphol-Dimeren 15, 20 und 21 und des 2-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ³-triazaphosphols 30, gegliedert nach halogenfreien und halogenhaltigen Fragmenten. (Die Peaks mit einer relativen Intensität > 3% sind vollständig aufgeführt)

Verbindung	<u>30</u> (X fehlt)		<u>20</u> (X = F)		<u>15</u> (X = Cl)		<u>21</u> (X = Br)		
Fragment	m/e	rel. Int. bei 70eV	m/e	rel. Int. bei 70eV	m/e	rel. Int. bei 70eV	m/e	rel. Int. bei 70eV	20eV
N ₂ Me ⁺	43	19.4	43	5.4	43	14.8	43	20.8	
PNMe ⁺	60	15.7			60	3.4	60	16.3	
PN ₂ Me ⁺	74	25.8			74	3.2	74	61.1	18.4
Ph-H ₂ ¹⁺	75	5.1			75	2.8	75	10.4	
Ph-H ¹⁺	76	9.6	76	3.8	76	9.7	76	23.4	
Ph ⁺	77	16.1	77	6.2	77	18.2	77	33.8	
PhC ⁺	89	17.7			89	21.1	89	39.0	8.0
	90	3.1			90	3.4	90	5.2	
PhCN ⁺	103	6.2	103	5.8	103	9.1	103	16.9	
PhCNH ⁺	104	6.6	104	5.8	104	9.3	104	18.2	
PhP ⁺	108	62.3			108	2.6	108	5.2	
	109	3.8							
PhCNP ⁺	134	66.2			134	13.2	134	100.0	19.1
	135	5.1					135	7.9	2.0
M/2-X ₂ ¹⁺					177	9.3	177	92.3	100.0
							178	8.4	8.9
X ⁺					35	7.0	79	36.4	4.5
					37	3.0	81	36.4	4.5
PX ⁺			50	2.9	66	12.1	110	21.7	
					68	4.0	112	21.5	
X ₂ ⁺							158	13.0	4.6
							160	26.0	9.2
							162	13.0	4.6
PX ₂ ⁺			69	44.8	101	31.6	189	15.1	4.3
					103	20.2	191	29.9	8.4
					105	3.2	193	14.8	4.1
PhCNPX ⁺			153	4.1	169	8.1	213	7.8	2.1
					171	2.7	215	7.5	2.0

Tabelle 8, Fortsetzung:

Verbindung	<u>30</u> (X fehlt)		<u>20</u> (X = F)		<u>15</u> (X = Cl)		<u>21</u> (X = Br)		
Fragment	m/e	rel. Int. bei 70eV	m/e	rel. Int. bei 70eV	m/e	rel. Int. bei 70eV	m/e	rel. Int. bei 70eV	20eV
PhCNPX ₂ ⁺			172	100.0	204	100.0	292	16.3	11.4
			173	9.1	205	8.8	294	32.0	21.9
					206	64.0	296	15.7	11.2
					207	5.9			
					208	10.2			
M/2-MeX ¹⁺			181	5.4					
M/2-X ¹⁺					212	7.5			
					214	2.5			
M/2 ⁺			215	37.6	247	48.5	335	3.2	4.3
			216	3.9	248	5.9	337	6.4	8.4
					249	30.8	339	3.0	4.1
					250	3.7			
					251	6.1			
M-PhCN-MeN ₂ ¹⁺			284	1.8					
M ⁺	177	100.0	430	39.5	494	0.6			
	178	8.8	431	4.1	496	1.0			
					498	0.5			
Übergangs- signale	m ^x /e		m ^x /e		m ^x /e		m ^x /e		
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	
	31.0	30.9	107.5	107.5	168.5	168.5	31.0	30.9	
	(177 → 74)		(430 → 215)		(247 → 204)		(177 → 74)		
	59.2	59.1	137.6	137.5	170.5	170.4	59.2	59.1	
	(134 → 89)		(215 → 172)		(249 → 206)		(134 → 89)		
	86.5	87.0	162.4	162.8	172.2	172.4	86.5	87.0	
	(134 → 108)		(284 → 215)		(251 → 208)		(134 → 108)		
	101.5	101.4			50.0	50.0	101.5	101.4	
	(177 → 134)				(204 → 101)		(177 → 134)		

Die Massenspektren des Difluor-, Dichlor- und Dibrom-triaza-phosphol-Dimeren 20, 15 und 21 (Tabelle 8) lassen sich zwar nach einem gemeinsamen Zerfallsschema interpretieren, doch treten entsprechende Fragmente darin mit sehr unterschiedlichen Intensitäten auf. Der Molekülpeak ist nur für X = F intensiv, für X = Br dagegen auch bei erniedrigter Ionisierungsspannung nicht mehr beobachtbar. Ebenso beobachtet man lediglich für X = F ein Fragment, das unmittelbar aus dem Dimeren, offenbar durch Abspaltung von $\text{MeN}_2\cdot$ und PhCN , stammt und nicht erst sekundär aus dem Monomer entsteht. Darin spiegelt sich die in der Reihe X = F, Cl, Br erwartungsgemäß zunehmende Dissoziationsneigung des Dimers wider.

Ansonsten führt der Zerfall einheitlich über das Monomerkation $\text{M}/2^+$, dessen weitere Fragmentierung dann aber wieder von X abhängt: bei X = F bricht bevorzugt der Ring auseinander und zwar in die Stücke $\text{MeN}_2\cdot$, PhCN und PF_2^+ (rechter Weg im Zerfallsschema), bei X = Br bleibt der Ring dagegen bevorzugt erhalten, verliert Br_2 und liefert das Kation des Triaza- λ^3 -phosphols 30. Erst jetzt erleidet auch hier der Ring einen $[3 + 2]$ -Zerfall unter Abspaltung wieder von $\text{MeN}_2\cdot$ oder PhCN . Diese beiden Spaltungsmöglichkeiten beherrschen auch das Massenspektrum von 30. Aufgrund der im Vergleich zu X = F leichteren Monomerisierung und der im Vergleich zu X = Br weniger leichten X_2 -Eliminierung ist bei X = Cl das $\text{M}/2$ -Signal am intensivsten. Der weitere Zerfall beschreitet hier beide beschriebenen Wege (vgl. Zerfallsschema).

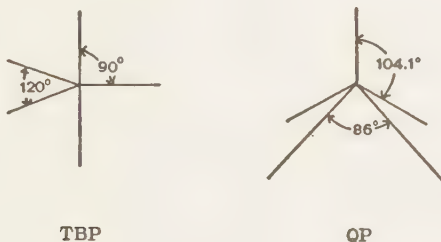
Zerfallsschema:

Die Elementsymbole neben den Formeln besagen, daß das bezeichnete Fragment für 20 (X = F), 15 (X = Cl) oder 21 (X = Br) beobachtet wird bzw. bei unterstrichenem Symbol den Basispeak stellt. Entsprechendes gilt für die Kennzeichnung der Übergangspfeile. 30 wurde nicht extra gekennzeichnet, da dessen Zerfall analog 21 ist.

B.2.2.4 Röntgenkristallstrukturen der 3.3-Dihalogen-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol-Dimeren 15 und 20

Allgemeine Aspekte

Verteilt man fünf kovalent gebundene Liganden bei möglichst geringer Summe aller Abstoßungsenergien (elektrostatisches Modell) auf einer Kugeloberfläche gleichmäßig, so ist die trigonale Bipyramide (TBP) am günstigsten⁵⁵. Die quadratische Pyramide (QP) ist allerdings nur um etwa 1.5-6 kcal/mol^{55,56} energetisch ungünstiger - eine Energiedifferenz, die in der Größenordnung von Unterschieden zwischen den Bildungsenthalpien verschiedener Modifikationen liegt.

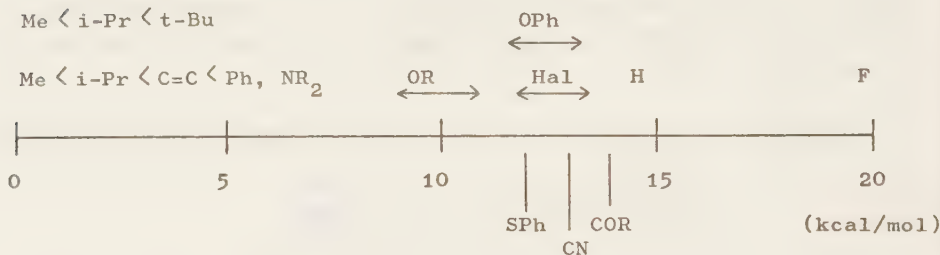


Die Besetzung der zwei axialen und drei Äquatorialen TBP-Positionen durch unterschiedliche Substituenten erfolgt dabei nach ganz bestimmten Gesichtspunkten:

- Die elektronegativsten Liganden besetzen stets die axialen Positionen. Diese in der Literatur als "Elektronegativitäts- oder Polaritätsregel" bezeichnete Beobachtung entspricht ganz der allgemeinen Formulierung von H.A.Bent⁵⁷, nach der Orbitale mit einem Maximum an p-Charakter elektronegativere Ligandenatome bevorzugen.
- Liganden mit freien Elektronenpaaren, wie NR_2 oder SR, bevorzugen die Äquatorialen Positionen der TBP⁵⁸.
- Liganden mit unbesetztem, niedrig liegendem Orbital, wie COR und CN, bevorzugen die Achse der TBP⁵⁹.
- Große Liganden bevorzugen die Äquatorposition der TBP⁵⁹, da ein Äquatorialer Ligand nur zwei 90°-Nachbarliganden hat, während es im anderen Fall drei sind.

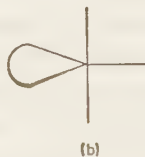
Durch Messung der Energiebarrieren bei Pseudorotationsvorgängen, die zum Austausch äquatorialer- und axialer Positionen führen, konnte Trippett⁵⁹ eine relative Apicophiliereihe angeben, die jedoch in einigen Fällen von der Elektronegativitätsskala abweicht. Diese Abweichungen sind auf die vorhin diskutierten Gründe zurückzuführen.

Apicophilieskala nach Trippett⁵⁹:



Ringanordnung in der TBP

Der Einbau kleiner Ringe in das trigonal-bipyramidale Gerüst sollte prinzipiell entweder axial-äquatorial (a) oder diäquatorial (b) möglich sein. Die diaxiale Anordnung ist für kleine Ringe sicher unmöglich.



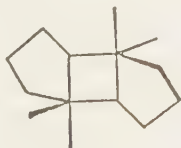
Die Winkel regulärer Sechs-, Fünf- und Vierringe betragen 120°, 108° bzw. 90° und werden bei Austausch eines Ringgliedes gegen das größere Phosphoratom um 18° bis 20° verkleinert⁶⁰⁻⁶³. Daher sollten alle phosphorhaltigen Sechs-, Fünf- und Vierringe bevorzugt axial-äquatorial mit dem Phosphoratom im Zentrum der TBP eingebaut werden. Tatsächlich findet man diese Anordnung auch bei allen bisher strukturell untersuchten Sechs-, Fünf- und Vierringphosphora-

nen und nur große Apicophilieunterschiede (F/C) erlauben auch die Beobachtung diäquatorialer Ringe⁶⁴⁻⁶⁷.

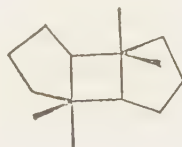
Unterstellt man trigonal-bipyramidale Koordination des Brückenkopfphosphors und axial-äquatoriale Einbindung aller Ringe, so ergeben sich für die 3.3-Dihalogen-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol-Dimeren drei Konfigurationsalternativen A, B und C mit äquatorialer bzw. trans- oder cis-axialer Anellierung.



A

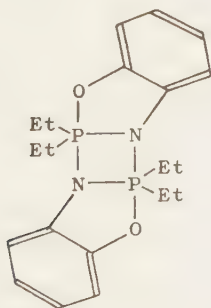


B

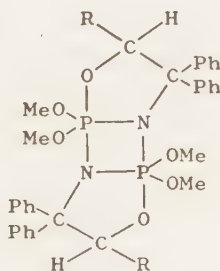


C

Wie röntgenographische Strukturuntersuchungen an zwei Phosphorane (I, II) mit Tricyclo(3.0.0.3)decangerüst zeigen^{68,69}, ist bei ihnen die Alternative A mit meridionaler Anordnung aller Ringe verwirklicht. II zeigt zwar schon einen deutlichen Übergang zur Alternative C mit facialer Anordnung aller Ringe, jedoch reicht die Apicophilie der Methoxy-Gruppen noch nicht ganz zur Verwirklichung der Alternative C.



I



II

Besonders interessant ist die Strukturfrage bei den tricyclischen 3.3-Dihalogen-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol-Dimeren. Ein meridionaler Tricyclus (A) würde beide Halogen-Atome in eine äquatoriale Anordnung zwingen (Widerspruch zur Polaritätsregel),

während ein facialer Tricyclus (B oder C) zumindest einem Halogen-Atom eine apikale Position erlauben würde.

Röntgenkristallstrukturen von 15 und 20^{x)}

3.3-Difluor- und 3.3-Dichlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphole bilden tricyclische Dimere mit zwei Phosphorbrückenköpfen, die durch einen Diazadiphosphethidin-Ring miteinander verknüpft sind. Mit Hilfe der NMR-Daten kann nicht schlüssig gezeigt werden, ob die Ringe meridional oder facial am pentakoordinierten Phosphor angeordnet sind. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse der zwei dimeren 1.2.4.3λ⁵-Triazaphosphole 15 und 20 belegt die Alternative (C) mit cis-facialer Struktur (Abbildung 3). Die pentakoordinierte Geometrie jedes Phosphor-Zentrums liegt nahezu genau zwischen der idealen trigonalen Bipyramide und der idealen tetragonalen Pyramide.

20 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, mit $a = 1134.4$ (7) pm, $b = 1161.7$ (5) pm, $c = 1425.4$ (11) pm, $\beta = 96.83$ (6)° und $Z = 4$.

15 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 658.5$ (2) pm, $b = 2138.3$ (9) pm, $c = 1582.4$ (7) pm, $\beta = 103.89$ (4)° und $Z = 4$. Die Daten beider Verbindungen wurden an einem automatischen Enraf-Nonius CAD 4 Diffraktometer gesammelt. Die Verfeinerung nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate ergab bei 20 für $R = 0.042$, $R_w = 0.051$ bei 2059 Reflexen und bei 15 für $R = 0.036$, $R_w = 0.046$ bei 2855 Reflexen.

Die Atomanordnung der Verbindungen 15 und 20 ist in den ORTEP-Plots der Abbildung 3 ersichtlich. Die Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.

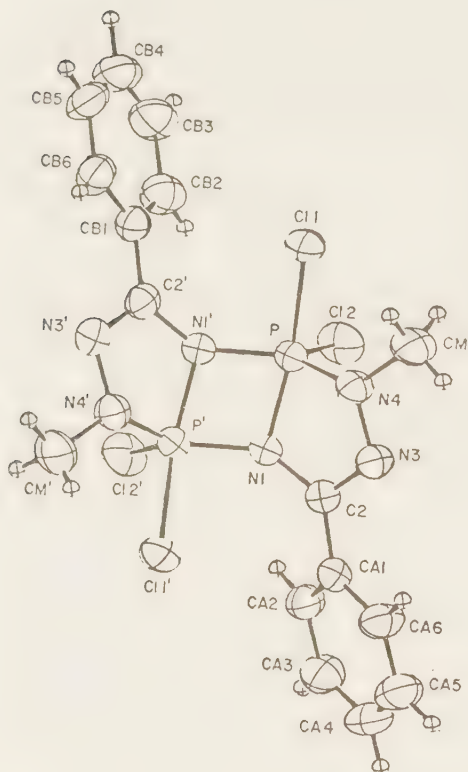
- x) Die Röntgenkristallstrukturanalysen von 15 und 20 wurden von R. O. Day und R. R. Holmes, University of Massachusetts, Amherst, durchgeführt

Tabelle 9

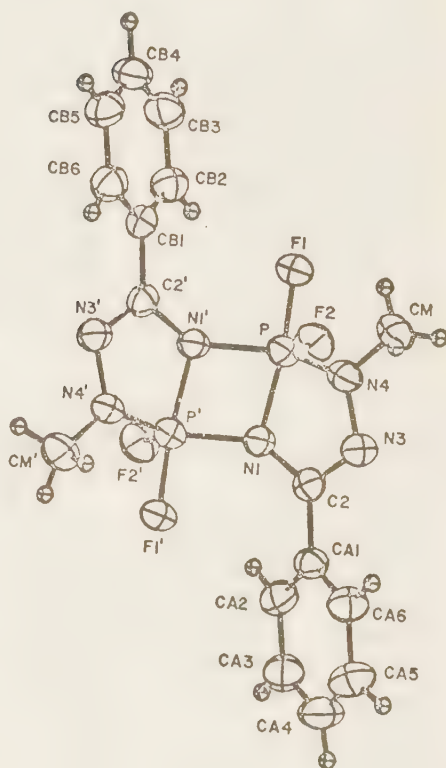
Bindungslängen (pm)				
X = F (20)			X = Cl (15)	
ungestrichen		gestrichen	ungestrichen	gestrichen
PX ¹	158.3 (2)	159.4 (2)	209.3 (1)	207.6 (1)
PX ²	155.9 (3)	155.4 (2)	203.2 (1)	204.1 (1)
PN ¹	175.6 (3)	174.9 (3)	177.0 (2)	177.0 (2)
PN ⁴	164.3 (3)	164.7 (3)	167.9 (3)	167.5 (3)
PN ^{1'}	169.2 (3)	168.8 (3)	168.6 (3)	168.1 (2)
N ¹ C ²	139.8 (4)	140.1 (4)	140.0 (4)	140.1 (4)
C ² N ³	129.7 (4)	128.3 (4)	128.3 (4)	129.3 (4)
N ³ N ⁴	141.6 (4)	140.9 (4)	140.9 (3)	141.2 (3)
N ⁴ C ^{Me}	148.2 (5)	147.3 (5)	147.1 (4)	147.2 (4)
C ² C ^{Ph}	147.1 (5)	147.7 (5)	147.0 (4)	145.9 (4)
Bindungswinkel (°)				
X ¹ PX ²	93.1 (1)	93.2 (1)	95.2 (1)	94.9 (1)
X ¹ PN ¹	168.9 (1)	168.3 (1)	166.7 (1)	167.3 (1)
X ¹ PN ⁴	92.6 (1)	91.8 (1)	93.1 (1)	93.7 (1)
X ¹ PN ^{1'}	93.9 (1)	93.8 (1)	94.0 (1)	93.7 (1)
X ² PN ¹	97.4 (1)	98.1 (1)	97.6 (1)	97.3 (1)
X ² PN ⁴	112.0 (1)	112.0 (2)	110.4 (1)	110.3 (1)
X ² PN ^{1'}	107.4 (1)	107.2 (1)	109.1 (1)	109.5 (1)
N ¹ PN ⁴	86.7 (1)	86.7 (1)	85.4 (1)	85.3 (1)
N ¹ PN ^{1'}	79.7 (1)	80.0 (1)	78.8 (1)	79.0 (1)
N ⁴ PN ^{1'}	139.6 (1)	140.0 (2)	139.0 (1)	138.6 (1)
PN ¹ P ¹	99.6 (1)	99.7 (1)	100.0 (1)	99.8 (1)
PN ¹ C ²	111.2 (2)	111.4 (2)	110.5 (2)	111.2 (2)
C ² N ¹ P ¹	133.1 (2)	133.4 (2)	137.6 (2)	136.5 (2)
PN ⁴ C ^{Me}	130.0 (3)	129.8 (3)	130.3 (2)	130.2 (2)
PN ⁴ N ³	117.2 (2)	116.4 (2)	113.7 (2)	114.2 (2)
C ^{Me} N ⁴ N ³	112.5 (3)	113.6 (3)	111.2 (2)	111.1 (3)
N ⁴ N ³ C ²	108.9 (3)	110.1 (3)	110.8 (2)	110.9 (2)
N ¹ C ² N ³	114.4 (3)	113.7 (3)	113.3 (2)	112.5 (3)
N ¹ C ² C ^{Ph}	124.1 (3)	124.7 (3)	125.1 (2)	125.0 (3)
N ³ C ² C ^{Ph}	121.3 (3)	121.5 (3)	120.8 (3)	122.0 (3)

Abbildung 3

Molekülstruktur von 15



Molekülstruktur von 20



Wie aus Abbildung 3 hervorgeht, ist die Struktur von 15 und 20 grundsätzlich gleich, z.B. ist bei beiden Verbindungen die cis-faciale Ringannellierung verwirklicht. Beide haben eine zweizählige Achse, durch die gestrichene Atome in ungestrichene übergehen. Der hohe Grad der strukturellen Übereinstimmung zwischen dem Fluor- und den Chlorderivat beweist der Vergleich der entsprechenden Winkel am zentralen Phosphor. Zum Beispiel sind bei beiden Derivaten die $X^1PN^1(X^{1'}P^{1'}N^{1'})$ - und die $N^4PN^1(N^{4'}P^{1'}N^{1'})$ -Winkel um 168° und 139° gruppiert. Im Vergleich zur idealen trigonalen Bipyramide ist die Winkeländerung so, daß die axialen Winkel kleiner und die äquatorialen größer werden. Dies zeigt, daß die strukturelle Störung

der C_{2v} -Geometrie gehorcht.

In acyclischen und spirocyclischen Diazadiphosphetidinen weicht die Winkelsumme an den Stickstoffatomen nur um 1 bis 2° von 360° ab⁷⁰⁻⁷⁴. Im Gegensatz dazu beträgt die Winkelsumme am $N^1(N^{1'})$ -Stickstoff bei 20 im Durchschnitt 344.2° und bei 15 347.4° . Für die $N^4(N^{4'})$ -Stickstoffatome liegen sie viel näher bei 360° : 359.8° für 20 und 355.4° für 15. Die größere Planarität des $N^4(N^{4'})$ -Stickstoffatoms beim Fluor-Derivat ist mit der auffällig kleineren PN^4 ($P'N^{4'}$)-Bindungslänge vereinbar, da dies auf eine stärkere π -Bindung als beim Chlorderivat hindeutet. Die relativen Bindungslängen sind wie erwartet:

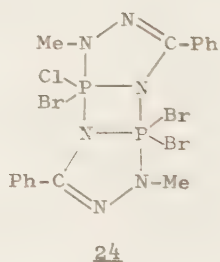
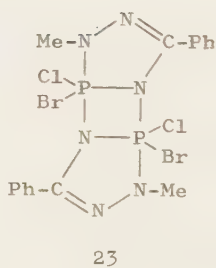
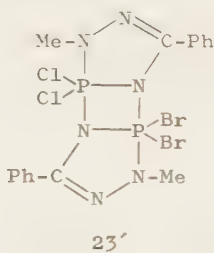
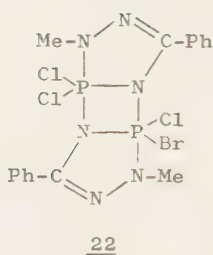


Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Strukturen der tricyclischen Brückenkopfphosphorane 15 und 20 den erwarteten Kompromiss zwischen der Alternative A, die die Planarität beider dem Phosphoratom benachbarten Stickstoffatome ermöglichen würde, und der Alternative C, die zumindest einem Halogenatom eine günstige apikale Position erlauben würde, schließen. Das zweite Argument scheint sogar noch im Falle der Chlorliganden gewichtiger zu sein.

B.2.2.5 Austauschgleichgewichte zwischen dem Dichlor- (15) und dem Dibrom-triazaphosphol-Dimer (21)

Thermodynamische Untersuchungen zur quantitativen Behandlung äquilibrierender Systeme sind von besonderer Bedeutung für die präparative anorganische Chemie. Eine genaue Kenntnis dieser Gleichgewichtszustände erlaubt eine Abschätzung der maximal erreichbaren Ausbeuten von durch Komproportionierung darstellbaren Verbindungen. Andererseits können Aussagen gemacht werden über die Stabilität solcher Verbindungen in bezug auf die Tendenz in ihre Ausgangsverbindungen zu disproportionieren. Zahlreiche Studien dieser Art an Verbindungen des Siliciums^{80,81}, Germaniums^{75,76}, Bors⁷⁷, Phosphors⁷⁸ und Arsens⁷⁹ wurden von K. Moedritzer durchgeführt. Untersuchungen am System 3.3-Dichlor-(15)/3.3-Dibrom-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol-Dimer (21) sind darüber hinaus interessant, da hier durch Substituentenaustauschreaktionen unsymmetrisch substituierte 1.2.4.3 λ^5 -Triazaphosphol-Dimere entstehen können, die dann das direkte Entnehmen der PP-Kopplung

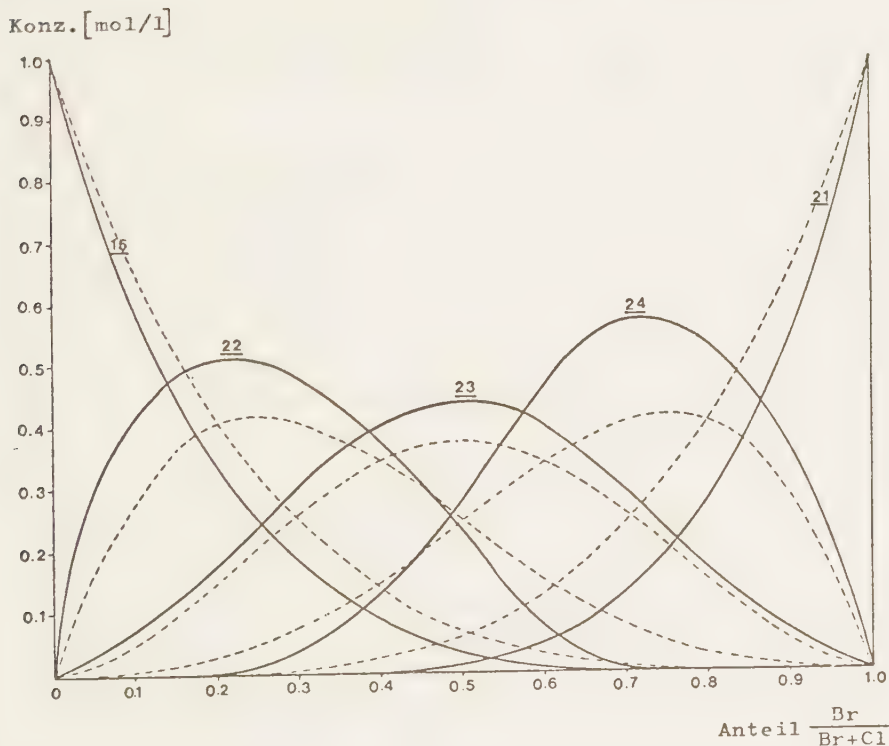
aus den ^{31}P -NMR-Spektren erlauben. So sind neben den beiden vierfach gleichsubstituierten Verbindungen auch vier ungleich substituierte denkbar. Am Beispiel der 3,3-Dihalogen-2-methyl-5-phenyl-1,2,4,3,4⁵-triazaphosphol-Dimeren 15 und 21 wurde daher ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht, ob sich zwischen diesen Verbindungen Gleichgewichte einstellen und wie diese Gleichgewichte gegebenenfalls liegen. Außer der Tetrachlor- und Tetrabromverbindung 15 und 21 sind in diesem System eine Trichlorbrom- und Chlortribromverbindung 22 und 24, sowie (ohne Berücksichtigung einer möglichen cis/trans-Isomerie) zwei Dichlordibromverbindungen 23 und 23' zu erwarten. 23' könnte aus 15 und 21 durch deren Dissoziation in Monomere und die Addition zweier verschiedener Monomere zustandekommen, die Bildung der übrigen setzt einen Substituentenaustausch voraus.



Für die Messungen wurden die Endglieder 15 und 21 der Substitutionsreihen in drei verschiedenen Verhältnissen (etwa 1:3, 1:1 und 3:1) in CDCl_3 gelöst. Die Gesamtkonzentration war jeweils 1 mol l^{-1} . Die Gleichgewichte waren in den bis zur Messung verstreichenden fünf Minuten stets eingestellt und blieben über Tage unverändert. Von den vier erwarteten Zwischengliedern treten

darin drei auf; Verbindung 23' fehlt. Offenbar liegt das Gleichgewicht zwischen den beiden Dichlordibrom-Isomeren $23 \rightleftharpoons 23'$ ganz auf der Seite der symmetrischen Verbindung 23, die damit diese Stufe allein repräsentiert. In Abbildung 4 ist die gefundene Verteilung aufgezeigt und der statistischen gegenübergestellt. Sie weicht nur wenig und zwar zugunsten der gemischt substituierten Glieder davon ab.

Abbildung 4:



Die Verteilung lässt sich durch drei Gleichgewichtskonstanten beschreiben, z.B. die der Dismutation der drei Zwischenglieder, die sich unmittelbar aus den drei spektral bestimmten Gleichgewichtszusammensetzungen herleiten lassen:

			K experimentell	K statistisch
2	<u>22</u>	$\rightleftharpoons$ <u>15</u> + <u>23</u>	0.223	0.444
2	<u>23</u>	$\rightleftharpoons$ <u>22</u> + <u>24</u>	0.336	0.375
2	<u>24</u>	$\rightleftharpoons$ <u>23</u> + <u>21</u>	0.140	0.444

Dieser Satz der drei Dismutationsgleichgewichte kann leicht in den der Bildungsgleichgewichte der drei Zwischenglieder aus den Endgliedern umgeformt werden, und unter der näherungsweise gerechtfertigten Annahme, daß die Reaktionsentropie nicht wesentlich von der Mischungsentropie abweicht, lassen sich aufgrund des Vergleichs mit dem statistischen Fall dafür die Bildungsenthalpien berechnen:

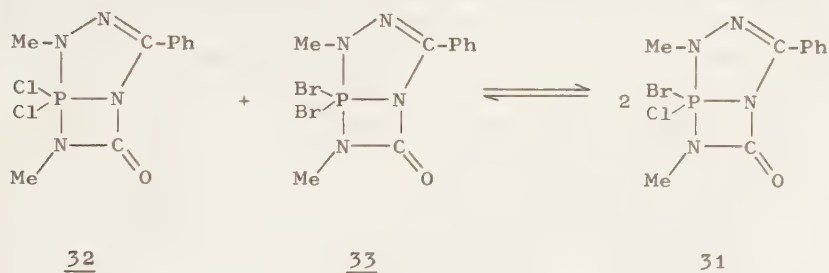
	ΔH [kJ mol ⁻¹]
$\frac{3}{4}$ <u>15</u> + $\frac{1}{4}$ <u>21</u> $\rightleftharpoons$ <u>22</u>	-2.2
$\frac{1}{2}$ <u>15</u> + $\frac{1}{2}$ <u>21</u> $\rightleftharpoons$ <u>23</u>	-2.7
$\frac{1}{4}$ <u>15</u> + $\frac{3}{4}$ <u>21</u> $\rightleftharpoons$ <u>24</u>	-2.8

Ihr niedriger Wert drückt nochmals die Nähe zur statistischen Verteilung aus.

Die ³¹P-Verschiebung der fünf Verbindungen des Systems ändert sich mit der Cl/Br-Substitution in charakteristischer Weise um etwa -30 ppm je Substitutionsschritt am beobachteten Phosphor (Tab. 5). Auch ein Cl/Br-Austausch am anderen Phosphor macht sich noch mit einer kleinen Verschiebung zu höherem Feld bemerkbar. Die unsymmetrischen Glieder 22 und 24 liefern AB-Spektren, aus denen die PNP-Kopplungskonstante entnommen werden kann (Tab.5). Auch am ¹H-Signal der Methylprotonen macht sich jeder Cl/Br-Austausch am Phosphor des zugehörigen Triazaphospholrings durch eine kleine Verschiebung zu höherem Feld und durch eine stärkere Kopplung zum Phosphor bemerkbar (Tab. 5).

Verbindung 31 wurde ebenfalls durch eine Halogenaustauschreaktion erhalten. Dabei wurden analog der vorstehenden Umsetzung die gleichsubstituierten Verbindungen 32 und 33 (Darstellung siehe unter B.5) in drei verschiedenen Verhältnissen (etwa 1:2, 1:1 und 2:1) in

CDCl_3 gelöst. Die Gesamtkonzentration war jeweils 1 mol l^{-1} . Die Gleichgewichte waren in den bis zur Messung verstreichenden fünf Minuten stets eingestellt und blieben über Tage unverändert.



Die gefundene Verteilung weicht in diesem Fall ebenfalls nur wenig von der statistischen, und zwar zugunsten der gemischt substituierten Verbindung 31, ab.

Die NMR-Daten dieser Verbindungen sind unter B.5 in Tabelle 18 zu finden.

Das 3.3-Difluor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol-Dimere (20) geht weder mit dem 3.3-Dichlor- (15) noch mit dem 3.3-Dibrom-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol-Dimeren (21) eine Halogenaustauschreaktion unter gleichen Bedingungen ein. Auch mehrstündiges Rückflußkochen zeigte keinen Erfolg. Geht man davon aus, daß sich unter diesen Bedingungen auch hier das Gleichgewicht einstellen kann, so liegt es hier also ganz auf der Seite der gleichsubstituierten Verbindungen.

B.3 Die Reaktionen der 3.3-Dichlor-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol-Dimeren

B.3.1 Substitutionen der phosphorgebundenen Chloratome

Die Dimerisierung eines λ^5 -Phosphazens zum Cyclodi(λ^5 -phosphazan)



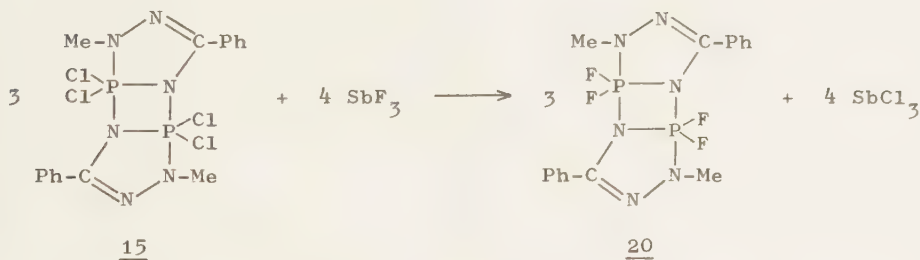
läßt die Faktoren, die auf die Lage des Monomer-Dimer-Gleichgewichts Einfluß nehmen, besonders gut erkennen. Sie kann als doppelte Lewis-Säure Base-Beziehung zwischen Phosphor und Stickstoff aufgefaßt werden und wird in diesem Sinne durch Substituenten die den Phosphor induktiv arm und den Stickstoff reich an Elektronen machen, begünstigt. Im Fall acyclischer Systeme bleibt sie im wesentlichen auf P-Fluor- und -Chlorphosphazene beschränkt, die sich von Aminen mit $pK_B < 14$ ableiten¹⁸⁴⁻¹⁸⁷. Der Dimerisierung entgegen steht die an beiden Zentren dazu nötige Koordination, insbesondere die Aufweitung der tetraedrischen Koordination des Phosphors zur trigonal-bipyramidalen. Der hierfür zu leistende Beitrag kann durch Einbeziehung der Phosphazengruppierung in einen (gespannten) Fünfring wesentlich abgesenkt werden^{83,84}.

Für Fünfringphosphazene schiebt sich damit die Dimerisierungsgrenze gegenüber der für acyclische Phosphazene gefundenen weit hinaus. Natürlich bleibt der Einfluß der übrigen Faktoren auch für die Fünfringphosphazene erhalten. Während solche mit Kohlenstoff als Nachbarn des Phosphors im Ring stets monomer vorliegen^{82,83,188,189}, sind diejenigen mit dem elektronegativen Sauerstoff an dieser Stelle dimer^{31,69,84,86,176,190-192}, es sei denn, die Basizität des Phosphazennickstoffs ist durch eine ihm im Ring benachbarte Carbonylgruppe herabgesetzt^{87,189}.

Eine Zwischenstellung bezüglich der Dimerisierungstendenz sollten die Fünfringphosphazene einnehmen, in denen ein zweiter Stickstoff Nachbar des Phosphors im Ring ist. An Systemen dieser Art kennt man bislang die 1.3.2 λ^5 -Diazaphosphole^{88,89} wie auch die in dieser Arbeit neu dargestellten 1.2.4.3 λ^5 -Triazaphosphole (siehe B.2.2). Zwar liegen auch sie dimer vor, jedoch sind in diesen Beispielen die exocyclischen Phosphorsubstituenten elektronenziehende Chloratome. Aber das 3.5.5-Triphenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol, das ja monomer vorliegt (siehe B.2.2), liefert bereits den ersten Anhaltspunkt dafür, daß von einem Austausch dieser Halogenatome gegen elektropositivere Gruppen der Übergang zu monomeren 1.2.4.3 λ^5 -Triazaphospholen zu erwarten ist.

mit Antimontrifluorid

Die Cl/F-Substitution gelingt an 15 glatt und in guter Ausbeute mit Antimontrifluorid in Benzol unter Rückflußkochen (analog Lit. 29). Es bildet sich das 3.3-Difluor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol-Dimere 20 (Versuch 37), ein hydrolyseempfindlicher, farb- loser kristalliner Festkörper.



Diese Verbindung erweist sich NMR-spektroskopisch äußerst interes- sant, da es mit ihr gelingt, die Größe der PNP-Kopplung in einem solchen System das erste Mal zu bestimmen.

Das ¹⁹F{¹H}- und das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von 20 ist der X- und A-Teil eines [A[X]₂]₂-Spinsystems (Abbildung 4). Drei seiner sechs Kopplungskonstanten, nämlich ²J_{PP}, ¹J_{PF} und ³J_{PF}, lassen sich so- fort aus dem Spektrum erhalten wie auch N_{FF}, die Summe der zwei cis- und trans-Phosphor-Fluor-long range-Kopplungen, jedoch auf- grund der ungenügenden Auflösung nicht ihre Differenz L_{FF}.

Das Spektrum sollte eigentlich empfindlich auf den Wert der gemi- nalen Fluor-Fluor-Kopplung ²J_{FF} reagieren⁹⁶. Tatsächlich aber än- dern sich Spektren, die vom Computer berechnet wurden, nicht auf- fällig, wenn man ²J_{FF} im Bereich von ± 300 Hz variiert.

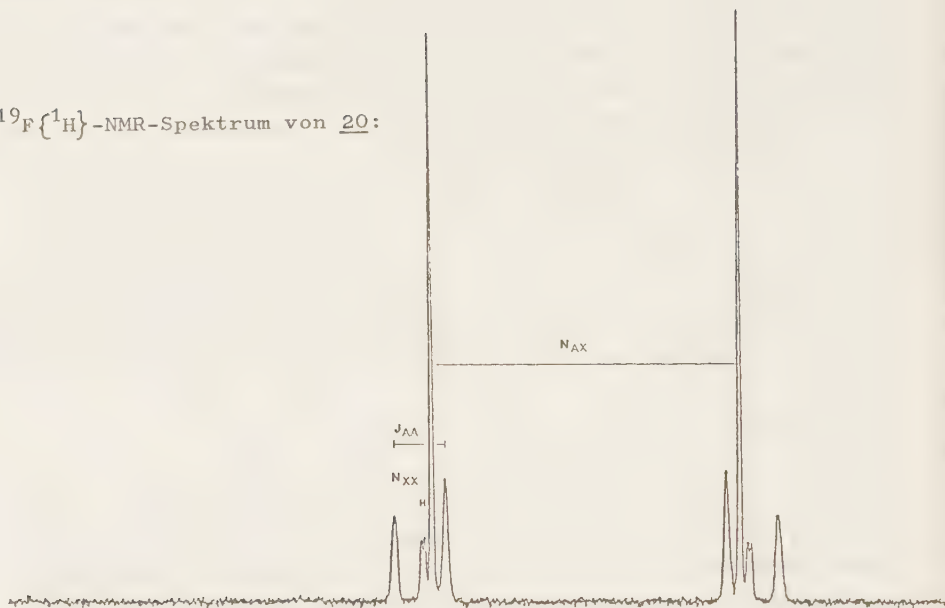
In unsymmetrischen Diazadiphosphetiden findet man für die axial- äquatoriale Fluor-Fluor-Kopplung Werte um - 50 Hz⁹⁷.

Die beobachtete Äquivalenz der beiden Fluor-Liganden in 20 läßt als Struktur die äquatoriale Ringanellierung A (siehe B.2.2.4) vermu- ten. Dies aber kann genauso gut durch ein schnelles intramolekula- res Gleichgewicht zwischen trans- und cis-axialer Ringanellierung erklärt werden (Struktur B und C, unter B.2.2.4).

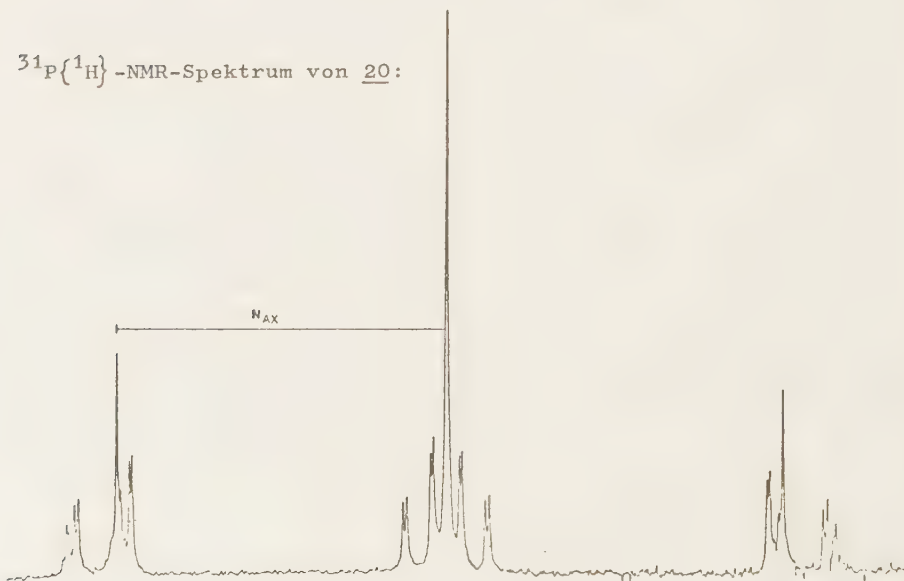
Äquatoriale Fluor-Atome kommen im allgemeinen im ¹⁹F-NMR-Spektrum bei höherem Feld³¹ und haben eine größere ¹J_{PF}-Kopplung als apikale

Abbildung 4:

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 20:



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 20:



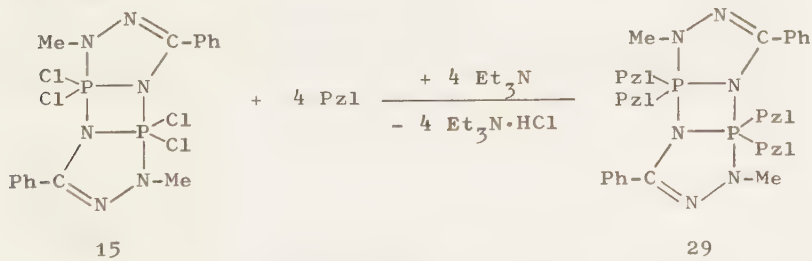
Fluor-Atome im selben System, aber wenn man $^1J_{PF}$ -Kopplungen in verschiedenen Phosphoranen vergleicht, so kann diese Abhängigkeit häufig durch andere Faktoren verschleiert werden⁹⁷. Die relativ hohen Werte bei Verbindung 20 (siehe anschließend) weisen auf Struktur A mit äquatorialer Ringanellierung hin, die ja beiden Fluor-Atomen eine äquatoriale Position erlauben würde, obwohl dafür kein eindeutiger Schluß möglich ist.

NMR-Daten:

$\delta^{31}P = -61.5$ ppm; $\delta^{19}F = -57.5$ ppm; $\delta^{13}C_{NMe} = 37.6$ ppm; $\delta^{13}C_{C5} = 146.8$ ppm; $\delta^1H_{NMe} = 3.27$ ppm; $^2J_{PP} = +154$ Hz; $^1J_{PF} = -947$ Hz; $^3J_{PF} = +31.5$ Hz; $^4J_{FF} = 4.9$ Hz (Mittelwert); $N_{PH} = 8.2$ Hz; $N_{FH} = 1.0$ Hz; $N_{PC(Me)} = 10.9$ Hz; $N_{PC5} = 18.6$ Hz;

mit Pyrazol

Bei der Substitution der phosphorgebundenen Chloratome von 15 mit Pyrazol und Triethylamin als Base bildet sich das 2-Methyl-5-phenyl-3.3-dipyrazolyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol-Dimere (29) in guter Ausbeute (Versuch 31).



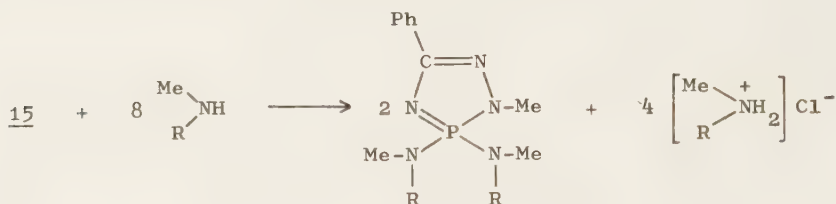
Pz1 = Pyrazol

Die NMR-Daten dieser Verbindung sind bereits in Tabelle 5 aufgeführt. Aufgrund der Daten läßt sich eindeutig sagen, daß 29 dimer vorliegt. Es ist also ein Phosphorpentaamid-derivat. Verbindungen dieses Typs waren bis jetzt kaum bekannt.

mit Aminen

Das Dichlor-triazaphosphol-Dimere 15 reagiert mit Aminen glatt zu den monomeren 3.3-Diamino-2H-triazaphospholen 34 bis 36 (Versuche

24 bis 26). Die Cl/N-Substitution ist also mit einer Dissoziation des Dimeren verbunden, selbst im Fall der spirocyclischen Verbindung 36. Die beobachtete, für tetrakoordinierten Phosphor charakteristische Verschiebung (Tabelle 10) hängt in geläufiger Weise von den Substituenten am Aminostickstoff ab¹³⁷.

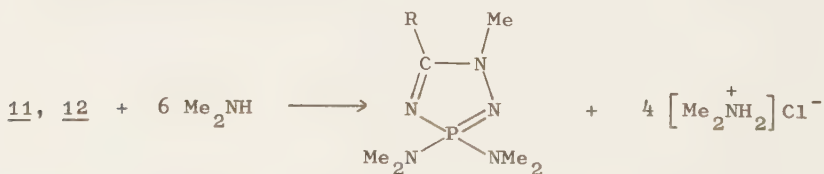


34 R = H (Versuch 24)

35 R = Me (Versuch 25)

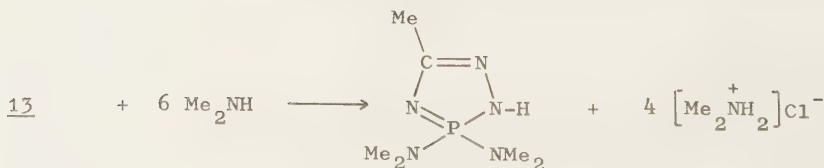
36 R,R = CH₂-CH₂ (Versuch 26)

Für die Darstellung von Diamino-1H-triazaphospholen stehen die entsprechenden Dichlortriazaphosphol-Dimeren 17, 18 und 37 nicht zur Verfügung (siehe B.2.2.2). Sie können aber direkt aus deren Vorstufen, den Trichlortriazaphospholin-hydrochloriden 11 bis 13 gewonnen werden (Versuche 27 bis 29).



38 R = Ph (Versuch 27)

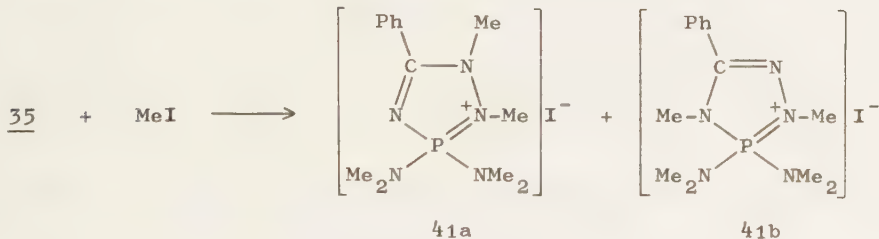
39 R = Me (Versuch 28)



40 (Versuch 29)

Für die so zugänglichen Bis(dimethylamino)-1H-triazaphosphole 38 und 39 liegt $\delta^{31}\text{P}$ noch um etwa 13 Einheiten zu tieferem Feld als für die 2H-Vergleichsverbindung 35 und stellt den für einen PN_4 -Phosphor bislang beobachteten Extremwert dar¹³⁷. Dem aus der N-unsubstituierten Ausgangsverbindung 13 entstehenden Triazaphosphol stehen drei tautomere Möglichkeiten offen. Da es im Gegensatz zu 39 eine PNCCH-Kopplung zeigt und sich auch in der ^{31}P -Verschiebung der 2-H-Verbindung 35 und nicht den 1-H-Verbindungen 38 und 39 anschließt, dürfte es als Tautomer 40 mit 2-ständigem Wasserstoff vorliegen.

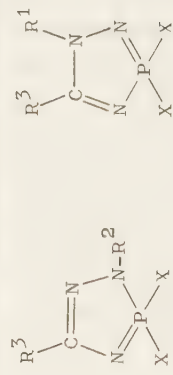
Die Diaminotriazaphosphole sind farblose, kristalline Substanzen, die langsam hydrolysieren und leicht alkylierbar sind. Aus 35 erhält man mit Methyljodid in Benzol ein 1:3-Gemisch der 1.2- und 2.4-Dimethyl-triazaphospholium-Salze 41a und 41b (Versuch 30). Wie bei 35/38 beobachtet man auch bei diesem Verbindungspaar, daß die Methylierung des α -Stickstoffs zu einer höheren Abschirmung des Phosphors führt, als die des β -Stickstoffs; die Verschiebungsdifferenz macht wieder 13 Einheiten aus (Tabelle 12).



Aus Tabelle 10 geht hervor, daß

- alle Signale der Methylgruppen am Ringstickstoff deutlich tiefer kommen als die der Methylgruppen am exocyclischen Stickstoff. Allgemein zeigen an den Ringstickstoff gebundene Methylgruppen in Azolen eine Verschiebung von ca. 4 Einheiten, z.B. im 2.5-Dimethyltetrazol eine von 4.30. Am Aminstickstoff gebundene Methylgruppen zeigen dagegen eine Verschiebung von ca. 2.5 Einheiten.
- die PNCH-Kopplung zur nichtringgebundenen Methylgruppe etwa doppelt so groß ist als zur ringgebundenen. Die Kopplungsgröße liegt aber im Erwartungsbereich, der sich von 5 Hz bis auf fast 20 Hz erstreckt.

Tabelle 10: ¹H- und ³¹P-NMR-Daten der monomeren 1H- und 2H-1.2.4.3,λ⁵-Triazaphosphole

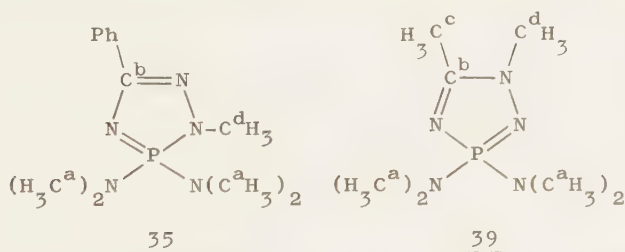


Verbindung	<u>19</u>	<u>34</u>	<u>35</u>	<u>36</u>	<u>38</u>	<u>39</u>	<u>40</u>	<u>42</u>	<u>43</u>	<u>107</u>
¹ R ¹ oder R ²	Me	Me	Me	Me	Me	Me	H	Me	Me	Me
R ³	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Me	Me	Ph	Ph	Ph
P-Substituenten	Ph	NMe	NMe ₂	MeNC ₂ H ₄ NMe	NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂	OC ₆ H ₄ Me	OC ₆ H ₄ Me	SPH/Cl
δ ³¹ P	64.0	47.5	60.5	55.4	73.0	74.5	63.0	29.5	35.5	66.3
¹ H	-	5.9	-	-	-	-	7.3	15.4	-	-
1,2-CH ₃	3.32	3.44	3.06	3.13	3.53	3.38	-	3.70	3.38	3.38
5-CH ₃	-	-	-	-	-	2.18	2.12	-	-	-
3-CH _{2,3}	-	2.54	2.58	2.50 3.27	2.68	2.52	2.66	2.17	2.12	-
J _{PNH} (NH)	-	a)	-	-	-	-	a)	a)	-	-
J _{PNCH} (1,2-CH ₃)	7.0	6.5	5.9	2.5	1.1	0.8	-	7.5	7.3	11.1
J _{PNNCH}	-	-	-	-	-	a)	2.1	-	-	-
J _{PNCCH} (5-CH ₃)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
J _{PNCH} (3-CH _{2,3})	-	14.0	10.6	10.3 a)	10.4	10.0	10.8	-	-	-

a) keine PH-Kopplung erkennbar

c) die ^{31}P -Verschiebungen mit Werten um 70 ppm die bisher tiefsten für einen Phosphor mit vier Stickstoffnachbarn sind. Vergleicht man die $\delta^{31}\text{P}$ -Werte dieser Triazaphosphole mit denen der am Phosphor gleichartig substituierten Cyclotriphosphazene, so zeigt sich, daß die ^{31}P -Signale dieser Triazaphosphole stets bei erheblich tieferem Feld liegen, im Durchschnitt (wenn auch mit beträchtlicher Streuung) um 35.5 ppm⁹¹⁻⁹³.

Tabelle 11: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen 35 und 39



Verb.	$\delta^{13}\text{C}$				J_{PC}			
	C^a	C^b	C^c	C^d	PC^a	PC^b	PC^c	PC^d
<u>35</u>	36.79	158.48	-	33.37	3.0	10.8	-	5.9
<u>39</u>	36.49	156.51	15.44	37.18	3.0	5.7	22.7	21.1

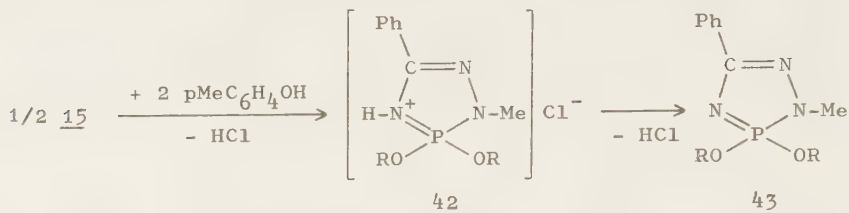
Tabelle 12: ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen 41a und 41b

Verbg.	$\delta^1\text{H}$				$\delta^{31}\text{P}$	J_{PH}			
	N^1Me	N^2Me	N^4Me	NMe_2		PN^1Me	PN^2Me	PN^4Me	PNMe_2
<u>41a</u>	3.07	3.24	-	2.84	54.27	0.5	8.2	-	11.2
<u>41b</u>	-	3.30	3.14	2.94	41.63	-	7.3	8.8	11.7

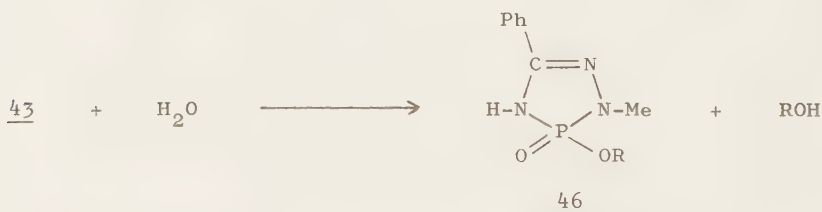
mit Alkoholen und Phenolen

Auch bei der Umsetzung des Dichlortriazaphosphol-Dimeren 15 mit p-Kresol ist die Substitution des Chlors mit einer Spaltung des zentralen Diazadiphosphetidinrings verbunden. Es entsteht das Hydrochlorid 42 des 3,3-Dikresoxy-1,2,4,3,4⁵-triazaphosphols 43

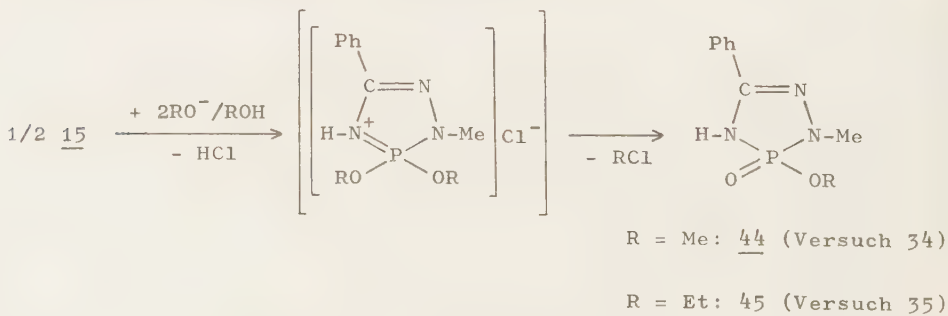
(Versuch 32), aus dem dieses mit Triethylamin freigesetzt werden kann (Versuch 33). 43 bleibt monomer.



Behandelt man 43 mit Wasser, so wird die Phosphor-Kresoxy-Bindung hydrolysiert und man erhält das 3-p-Kresoxy-2-methyl-5-phenyl- Δ^5 -1.2.4.3 λ^5 -triazaphospholinoxid 46 (Versuch 36).



Die 46 entsprechenden Alkoxyverbindungen 44 und 45 entstehen dagegen direkt bei der Umsetzung von 15 mit Alkoholat infolge Entalkylierung der Zwischenstufen durch das Chloridion.



Eine solche Alkylchloridabspaltung bei der Cl/OR-Substitution beobachtet man auch bei anderen Chlorphosphazenen⁹⁴ und ist als nucleophile Entalkylierung einer Alkoxyphosphoniumstufe durch das Chloridion zu verstehen.

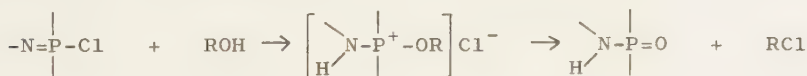
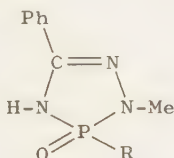


Tabelle 13: ¹H- und ³¹P-NMR-Daten der 1.2.4.3λ⁵-Triazaphospholin-oxide 44 bis 46



Verb.	R	^δ ¹ H						J _{PH}				^δ ³¹ P
		CMe	NMe	OCH ₂ -	OCH ₂ CH ₃	OMe	NH	PNCH	POCH	PNH	HCCH	
<u>44</u>	OMe	-	3.15	-	-	3.47	a	7.0	13.0	a	-	23.0
<u>45</u>	OEt	-	3.23	3.90	1.27	-	9.7	7.0	9.5	16.0	6.8	20.0
<u>46</u>	OKr	2.18	3.27	-	-	-	9.6	7.0	-	16.4	-	24.9

a = Signal wurde wegen Überlagerung nicht beobachtet (Phenylbereich)

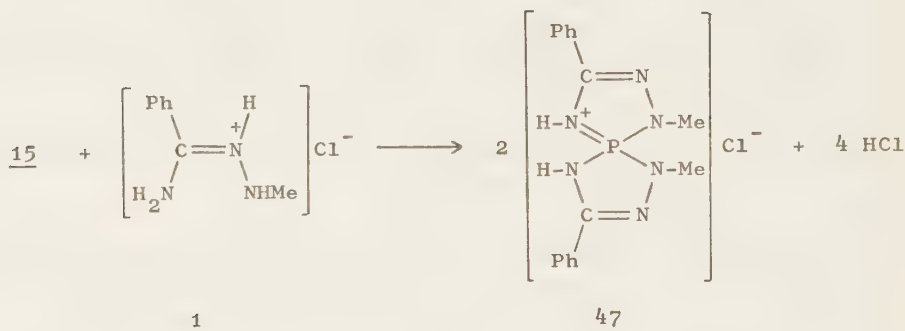
Die für die Verbindungen 44 bis 46 beobachtete PNH-Kopplung (Tabelle 13) spricht für die angeschriebene 4-Stellung des Protons. Für eine PNNH-Kopplung im Falle der alternativen 1-Stellung würde man nur etwa 4 Hz erwarten¹⁹³.

Die NMR-Daten des 3.3-Di-p-kresoxy-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphols (43) und dessen Hydrochlorids (42) sind bereits in Tabelle 10 aufgeführt.

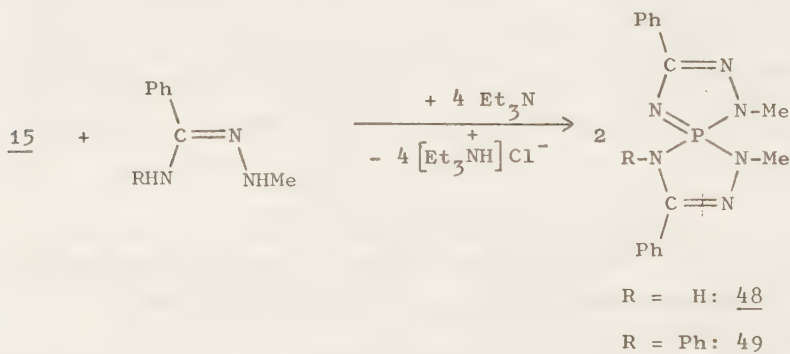
mit Amidrazonen

Setzt man das 3.3-Dichlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triza-

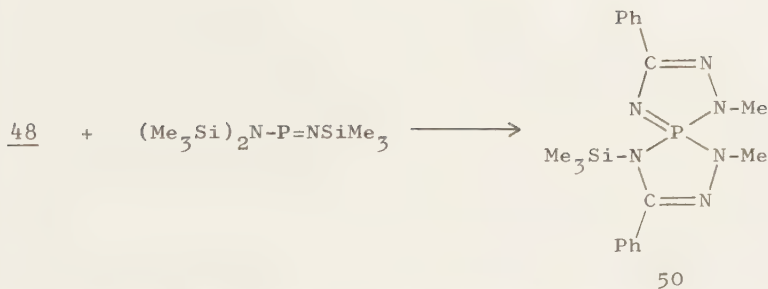
phosphol-Dimere 15 mit dem N¹-Methybenzamidrazonhydrochlorid 1 in Methylenchlorid bei Raumtemperatur um, so bildet sich die salzartige Spiroverbindung 47 (Versuch 38), ein farblos kristalliner Feststoff.



Führt man die gleiche Umsetzung mit Triethylamin als Hilfsbase durch (Versuch 39) oder setzt 47 nachträglich mit Triethylamin um (Versuch 41), so erhält man die zugrundeliegende Neutralverbindung 48. In gleicher Weise läßt sich mit N¹-Methyl-N³-phenyl-benzamidrazon die Spiroverbindung 49 (Versuch 40) darstellen.



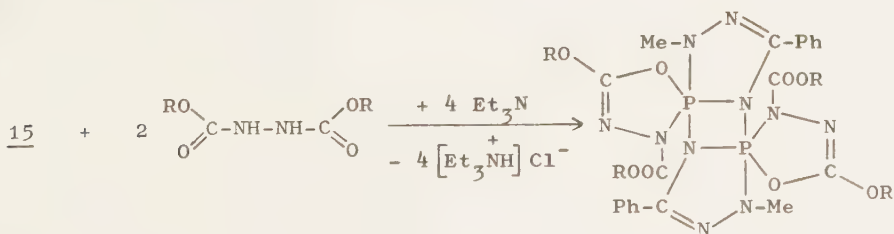
Verbindung 48 dient zum Aufbau polycyclischer Phosphorane durch Kondensation (siehe B.8.5.3) oder Isocyanataddition (siehe B.5). Beim Versuch in Analogie zu letzterer 48 auch mit Bis(trimethylsilyl) amino-N-trimethylsilylphospha(III)azan umzusetzen, findet ein H/SiMe₃-Austausch zu 50 statt (Versuch 42).



Das Schicksal der anderen Reaktionskomponente wurde nicht aufgeklärt. Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten dieser Verbindungen sind in Tabelle 14 zusammengestellt. Die ^{13}C -NMR-Daten von 48 findet man in Tabelle 15.

mit Hydrazindicarbonsäurediestern

Im Zusammenhang mit der Reaktion des Triaza- λ^3 -phosphols 30 mit Azodicarbonsäurediestern (siehe B.8.5.2) wurde das 3.3-Dichlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol-Dimere 15 auch mit 1.2-Hydrazindicarbonsäurediestern in Benzol mit Triethylamin als Hilfsbase umgesetzt. Auch hier entstehen Spiroverbindungen, die aber dimer bleiben.



Verbindung	<u>51</u>	<u>52</u>	<u>53</u>	<u>54</u>
R	Me	Et	i-Pr	CH ₂ -Ph
Versuch	43	44	45	46

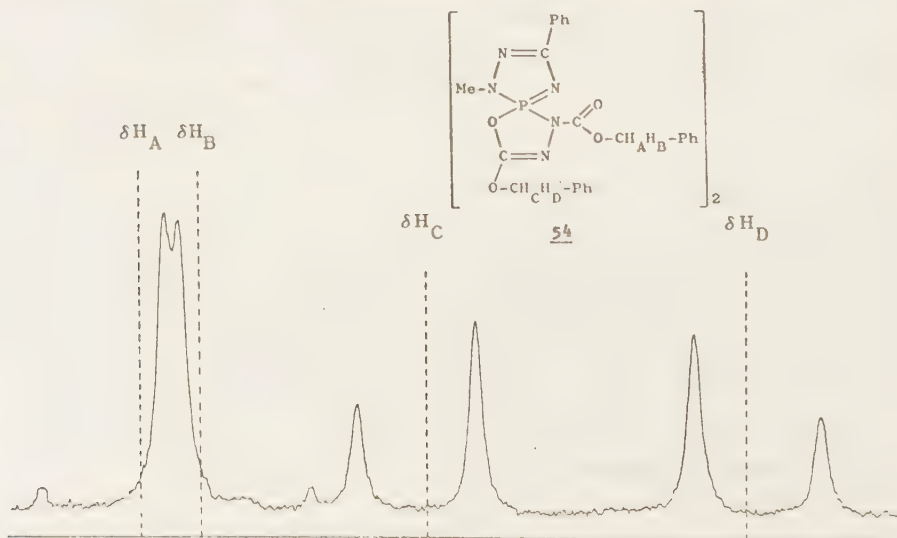
Die ^{31}P -NMR-Signale der Verbindungen 48 bis 54 konzentrieren sich um zwei deutlich abgesetzte Bereiche bei 50 ppm und bei -63.5 ppm

(siehe Tabelle 14). Die Tieffeldverschiebung weist auf eine Tetra-
koordination des Phosphors in den Verbindungen 48 bis 50 hin, wäh-
rend die Verbindungen 51 bis 54 aufgrund der gefundenen Hochfeld-
verschiebung einen pentakoordinierten Phosphor enthalten müssen.
Dieser Unterschied geht auf den Sauerstoff als Ringnachbar des
Phosphors in 51 bis 54 zurück.

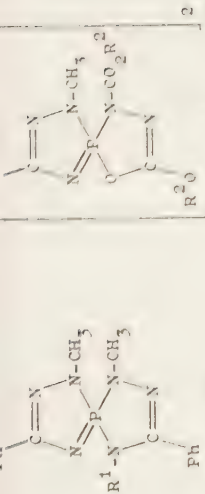
Das Hydrochlorid 47 der Verbindung 48 zeigt ein ^{31}P -NMR-Signal,
das etwas höher liegt als das der freien Base. Diesen Gang beob-
achtet man auch beim 3.3-Di-p-kresoxy-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3A⁵-
triazaphosphol (43) und dessen Hydrochlorid 42 (35.5 ppm $\rightarrow$ 29.5
ppm, siehe Tab. 10). Die gefundenen Werte liegen jedoch noch ein-
deutig im tetrakoordinierten Bereich, was nur mit dem ionischen Vor-
liegen der Hydrochloride vereinbar ist.

Das Phosphoratom stellt bei den Verbindungen 51 bis 54 ein Asymme-
triezentrum dar. Infolgedessen sind in 52 und 54 die Methylenpro-
tonen und in 53 die Methylgruppen der Carboxy- und Alkoxyreste
inäquivalent. Dies kommt in den ^1H -NMR-Spektren zum Ausdruck. So
stellen für Carboxy- und Alkoxyreste die Ethylprotonen in 52 ein
ABX₃-Spinsystem, die i-Propylprotonen in 53 ein AX₃Y₃-Spinsystem
und die Methylenprotonen in 54 ein AB-Spinsystem dar. Die bei tie-
ferem Feld liegenden ^1H -NMR-Signale sind den Carboxyresten zuge-
ordnet.

Abbildung 5 zeigt das charakteristische Aussehen der Methylenpro-
tonen der Benzylgruppen bei Verbindung 54:



verbindungen 47 bis 54



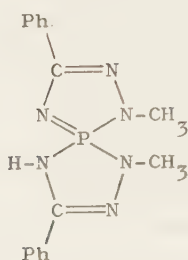
47 - 50

51 - 54

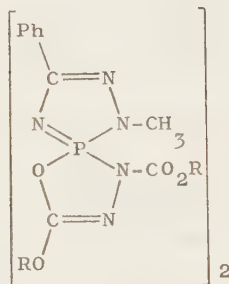
Verbindung	<u>47</u>	<u>48</u>	<u>49</u>	<u>50</u>	<u>51</u>	<u>52</u>	<u>53</u>	<u>54</u>
R^1/R^2	H	H	Ph	SiMe_3	Me	Et	i-Pr	Bz
$\delta^{31}\text{P}$	34,76	49,04	48,12	55,40	-63,40	-63,57	-63,67	-63,55
$\delta^1\text{H}$	3,34 ^a	2,93 ^a	2,99 3,18	3,17 3,31	3,35	3,30	3,32	3,28
NR^1	12,27	10,26	-	-0,01	-	-	-	-
CO_2R^2	H- β	-	-	-	3,76	4,23 4,37	4,95	3,15 5,25
$\text{H}-\beta$	-	-	-	-	-	1,25	1,29 1,29	-
$2-\text{OR}^2$	H- α	-	-	-	3,23	3,42 3,87	4,37	4,29 4,78
$\text{H}-\beta$	-	-	-	-	-	0,95	0,78 1,08	-
$\text{J}_{\text{H}^1\text{PNCCH}}$	8,4 ^a	7,6 ^a	8,8 8,0	7,8 7,7	8,2	8,2	8,1	8,6
J_{HCH}	-	-	-	-	-	11,4	-	12,8
$2-\text{OR}^2$	-	-	-	-	-	10,0	-	12,0
J_{HCHCH}	-	-	-	-	-	7,0	6,2	-

a) Verschiebung und Kopplung sind bei 38°C (Mess Temperatur) für die beiden Methylgruppen identisch!

Tabelle 15: ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen 48 und 51 bis 54



48



51 - 54

Verbg.	$\delta^{13}\text{C}$								J, N_{PC}			
	C5	NCH ₃	C2	CO ₂ R	CO ₂ R C- α	CO ₂ R C- β	OR C- α	OR C- β	PC5	PNCCH ₃	PC2	PCO ₂ R
<u>51</u>	147.5	38.0	154.1	155.8	55.7	-	54.1	-	11.8	8.8	15.2	15.6
<u>52</u>	147.4	38.0	153.6	155.0	64.8	14.3	63.0	13.5	11.8	8.9	14.7	15.8
<u>53</u>	147.3	38.0	153.2	154.1	72.8	21.7	70.6	21.2	12.0	9.5	14.8	16.2
<u>54</u>	147.5	38.0	153.4	154.9	70.3	-	68.1	-	11.8	8.9	14.8	16.4
<u>48</u>	149.5	32.0	-	-	-	-	-	-	15.8	10.6	-	-

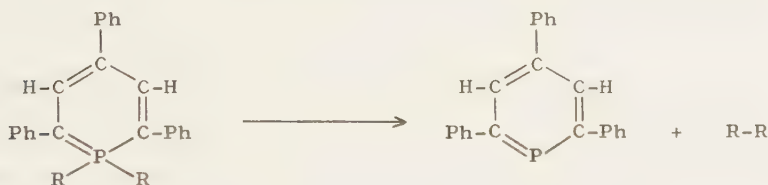
Als Lösungsmittel wurde Deuteriochloroform verwendet.

An den sp^2 -Kohlenstoffatomen C2 und CO₂R sind je zwei Sauerstoff- und ein Stickstoffatom gebunden, während es am C5-Kohlenstoff zwei Stickstoff- und ein Kohlenstoffatom sind. Deshalb sollten die ersteren stärker entschirmt sein und daher etwas tiefer kommen. Die Lage des C5-Kohlenstoffs stimmt auch sehr gut mit der der entsprechenden Kohlenstoffatome in den 3,3-Dihalogen-2-methyl-5-phenyl-1,2,4,3λ⁵-triazaphosphol-Dimeren (144.9 bis 146.8) überein (siehe Tabelle 6). Am C2-Kohlenstoff ist ein Stickstoffatom doppelt gebunden, während es am CO₂R-Kohlenstoff das Sauerstoffatom ist. Dieser Umstand sollte dazu führen, daß das ^{13}C -NMR-Signal des CO₂R-Kohlenstoffatoms am tiefsten erscheint. Nach diesen Annahmen wurde obige Zuordnung getroffen. Ansonsten liegen alle Verschiebungen und Kopplungen im erwarteten Bereich.

B.3.2 Reduktion des 3.3-Dichlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -azaphosphol-Dimeren (15)

Aza- λ^5 -phosphole, im Speziellen die neu erschlossenen im vorausgehenden Abschnitt vorgestellten 1.2.4.3 λ^5 -Triazaphosphole stellen Fünfring-Azaanaloge der λ^5 -Phosphorine dar und sollten zu diesen im gleichen Verhältnis chemischer Verwandtschaft stehen wie die Triazole zum Benzol.

Charakteristisch für die λ^5 -Phosphorine ist es, daß sie durch eine reduktive Eliminierung leicht in die λ^3 -Phosphorine übergehen^{29,34,98}.



R = H; Alk; CH₂Ph; NAlk₂; NPh₂; SEt; SMe; Halogene; SPh und -S(CH₂)_{2/3}

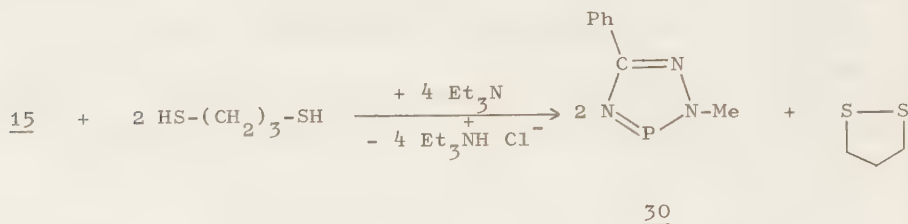
Besonders leicht und präparativ brauchbar lassen sich die Thiolsubstituenten abspalten, unter diesen wiederum am leichtesten Methylthioester oder der Propylendithioester, wie sich aus massenspektroskopischen Untersuchungen ergibt^{29,98}.

Wenn sich die 1.2.4.3 λ^5 -Triazaphosphole chemisch ähnlich verhalten, sollte diese Reduktion auch bei ihnen möglich sein und zu den 1.2.4.3 λ^3 -Triazaphospholen führen. Diese Möglichkeit sollte um so mehr gegeben sein, als sich die 1.2.4.3 λ^3 -Triazaphosphole als außergewöhnlich thermisch stabil (bis 250°C) erweisen³⁶ und deshalb der thermischen Belastung, die eventuell zur reduktiven Eliminierung notwendig ist, standhalten sollten.

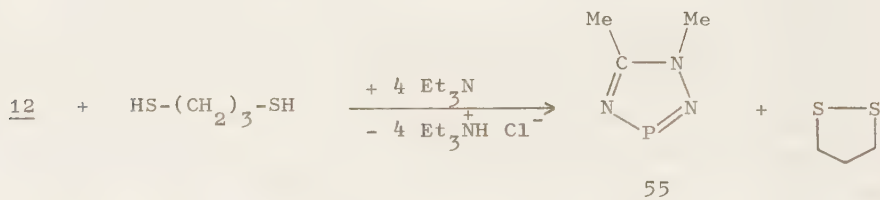
mit Dithiolen

Um die reduktive Disulfid-Eliminierung auf die Darstellung von 1.2.4.3 λ^5 -Triazaphospholen übertragen zu können, wurde das 3.3-Dichlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol-Dimere mit den berechneten Mengen Propandithiol(1.3) und Triethylamin umgesetzt. Dabei läßt sich offenbar über die Substitutionsstufe hinweg in guter

Ausbeute das 2-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol 30 isolieren (Versuch 47). Das Trimethylenendisulfid kann isoliert werden und erweist sich mit dem durch Oxidation des Propandithiols(1.3) mit Halogenen erhaltenen Produkt identisch.



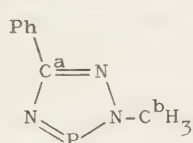
Unter gleichen Bedingungen lässt sich das 3.3.3-Trichloro-1.5-dimethyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphospholinhydrochlorid 12 mit 30% Ausbeute zum 1.5-Dimethyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol 55 reduzieren (Versuch 48).



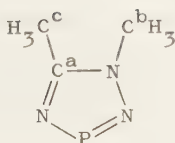
Beim 3.3.3-Trichlor-5-methyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphospholinhydrochlorid 13 versagt diese Reduktionsmöglichkeit, was meiner Meinung nach mit der noch geringeren Stabilität des als Zwischenstufe anzunehmenden 3.3-Dichlor-5-methyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphols 37 zu erklären ist. Auch auf anderem Wege konnte das 5-Methyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol nicht erhalten werden (siehe B.6.3.1 und B.7.1).

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten des neu dargestellten 1.5-Dimethyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphols 55 sind in Tabelle 16 zu finden. Zur Übersicht wurden die Daten der bereits bekannten 1.2.4.3 λ^3 -Triazaphosphole 30 und 56 in dieser Tabelle mit aufgeführt. Sie wurden in dieser Arbeit auf neuen Wegen dargestellt (siehe B.3.2, B.6.3.1 und B.7.2).

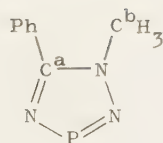
Tabelle 16:



30



55



56

Verb.	$\delta^1\text{H}$		$\delta^{13}\text{C}$			$\delta^{31}\text{P}$	J_{PH}			J_{PC}		
	CMe	NMe	C ^a	C ^b	C ^c		PNCCH	PNNCH	PNCH	PC ^a	PC ^b	PC ^c
<u>30</u>	-	3.97	166.3	38.4	-	253.3	-	-	6.2	13.9	9.8	-
<u>55</u>	2.65	4.07	160.0	40.4	15.9	257.1	1.4	0.7	-	13.4	2.5	6.2
<u>56</u>	-	4.09	x)			259.0	-	0.8	-	x)		

x) von 56 wurden keine ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen.

Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten von 55 schließen sich denen der bereits bekannten 1,2,4,3λ³-Triazaphosphole an. Die erstmals aufgenommenen ^{13}C -Spektren zeigen Verschiebungen und PC-Kopplungen in der erwarteten Größe.

Da sich 15 ohne Nebenreaktion und in guter Ausbeute mit Propandithiol(1.3) zu 30 reduzieren ließ, wurde an diesem Beispiel die Reaktion genauer untersucht. Dazu wurde es im NMR-Rohr in Chloroform gelöst und bei -25°C die berechneten Mengen Propandithiol(1.3) und Triethylamin zugefügt. Bei noch tieferer Temperatur ist die Löslichkeit zu gering.

Anschließend wurde die Reaktionsmischung stufenweise auf höhere Temperaturen gebracht, und nach jeweils zwei Stunden ein ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen. Tabelle 17 gibt die Intensität der beobachteten Signale, bezogen auf die Gesamtintensität, an:

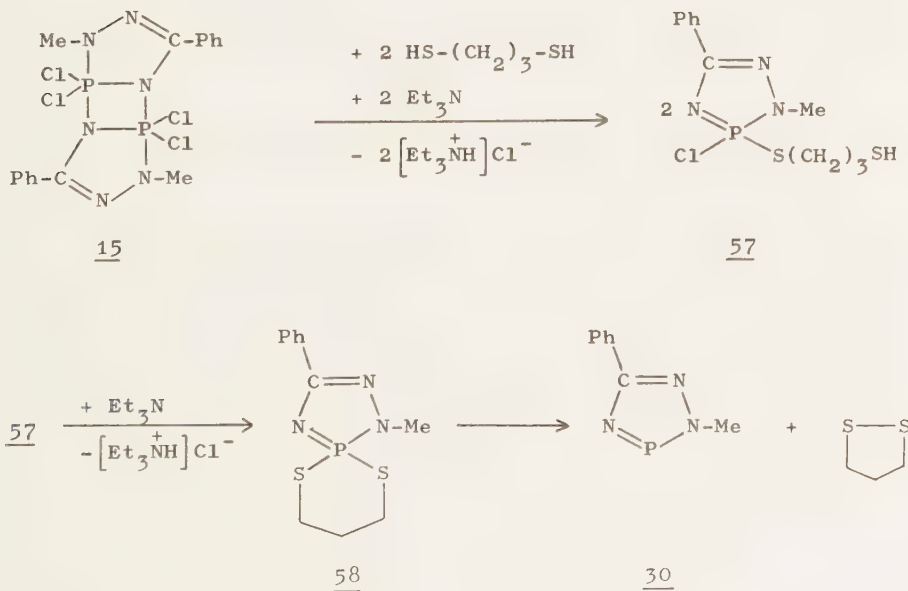
Tabelle 17:

Schritt	Signal		69 ppm	83 ppm	254 ppm
	nach	bei			
1	2h	-25°C	40%	29%	31%
2	weiteren 2h	0°C	28%	30%	42%
3	weiteren 2h	15°C	21%	35%	44%
4	weiteren 2h	40°C	13%	38%	49%
5	weiteren 2h	65°C	-	39%	61%
6	weiteren 2h	105°C	-	27%	73%
7	weiteren 2h	105°C	-	-	100%

Im Bereich niedriger Reaktionstemperatur sind die Werte allerdings dadurch verfälscht, daß die Probe während der Messung wegen Fehlens einer Tieftemperatureinheit auf etwa 40°C erwärmt werden mußten. Insbesondere lassen sich deshalb keine Minimaltemperaturen für die einzelnen Reaktionsschritte angeben. Dessen ungeachtet läßt sich der Reaktionsablauf gut erkennen:

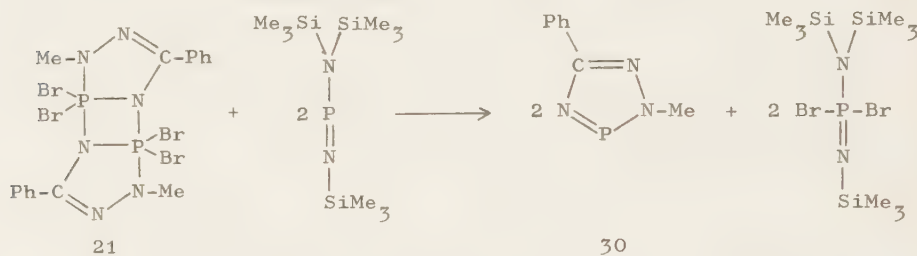
Das Signal von 15 ($\delta^{31}\text{P} = -63.0$) ist schon im ersten Spektrum nicht mehr zu sehen. In einem sehr raschen ersten Schritt ist es bereits vollständig in ein erstes Zwischenprodukt mit tetrakoordiniertem Phosphor ($\delta^{31}\text{P} = 69.0$) übergegangen, dessen Konzentration laufend abnimmt. Es geht in ein zweites Zwischenprodukt mit ebenfalls tetrakoordiniertem Phosphor ($\delta^{31}\text{P} = 83.0$) über, dessen Bildung und Zerfall sich zunächst die Waage halten und dessen Konzentration deshalb in etwa solange konstant bleibt als noch erstes Zwischenprodukt vorhanden ist. Das zweite Zwischenprodukt geht dann in das 1.2.4.3 λ^3 -Triazaphosphol 30 über ($\delta^{31}\text{P} = 253.3$), dessen Konzentration stetig anwächst. Die beiden Zwischenprodukte sind einfach als Produkt 57 und 58 der schrittweisen Substitution des Chlors in 15 zu verstehen. Aufgrund der exocyclischen Phosphorsubstituenten

(siehe B.4) sollten sie also mit tetrakoordiniertem Phosphor vorliegen. Ihre Phosphorverschiebungen liegen im Erwartungsbereich für einen Phosphor mit diesen Umgebungen. Wie unter Punkt B.3.1 dargelegt wird, liegt das Signal eines gleich substituierten Phosphors im Triazaphosphorring regelmäßig um ca. 35 ppm tiefer als im Cyclotriphosphazenenring⁹¹⁻⁹³. Im 1.1-Diethylthio-3.3.5.5-tetrachlor-cyclotriphosphazenen hat der 1-Phosphor eine Verschiebung von 51.7 ppm¹⁹⁴. Für 58 erwartet man damit eine Verschiebung von ungefähr 85 ppm. Verbindung 58 erfüllt diese Erwartung ziemlich gut. In gleicher Weise läßt sich für ein (als solches wegen seiner Dimerisierung nicht meßbares) 3.3-Dichlor-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol aus $\delta^{31}\text{P} = 20$ ppm des Hexachlorcyclotriphosphazens⁹⁰ ein Erwartungswert von $\delta^{31}\text{P} = 55$ ppm herleiten. Für Verbindung 57 sollte damit die Phosphorverschiebung beim Mittelwert von 83 ppm und 55 ppm, d. h. bei oder (wie bei gemischt substituierten Verbindungen meist) etwas unterhalb von 69 ppm liegen. Auch hier stimmt der Meßwert mit der Abschätzung überein.



mit [Bis(trimethylsilyl)amino](trimethylsilylimino)phosphan

Im Zusammenhang mit den unter Punkt B.5 beschriebenen Isocyanat-additionen wurde das 3.3-Dibrom-2-methyl-5phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol-Dimer 21 unter den gleichen Bedingungen auch mit dem [Bis(trimethylsilyl)amino](trimethylsilylimino)phosphan umgesetzt. Dabei findet aber keine Addition statt, sondern die Verbindung 21 wird zum 2-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol 30 reduziert, während das [Bis(trimethylsilyl)amino](trimethylsilylimino)phosphan zum bekannten [Bis(trimethylsilyl)amino](trimethylsilylimino)-dibromphosphoran²⁸ aufoxidiert wird (Versuch 49).



Man kann also sagen, daß hier der acyclische σ^2 -Phosphor ein stärkeres Reduktionsmittel ist als der cyclische.

B.4 Einfluß der exocyclischen Phosphornachbarn auf das Triazaphosphol-Dimerisierungsgleichgewicht

Im Gegensatz zu den 1.3.2 λ^5 -Oxazaphospholen und 1.3.4.2 λ^5 -Oxadiazaphospholen einerseits und den 1.2 λ^5 -Azaphospholen andererseits, die fast nur dimer bzw. monomer auftreten, ist die Situation bei den 1.2.4.3 λ^5 -Triazaphospholen ausgewogen, so daß die Gleichgewichtslage durch Effekte zweiten Ranges, vor allem durch die Substituenten am Phosphor entschieden wird. Die in dieser Arbeit gesammelten Erfahrungen liefern diesbezüglich folgendes Bild:

P-Substituenten		σ_p -Wert	
NHMe	NHMe	-0.84	
NR ₂	NR ₂	-0.83	
OPh	OPh	-0.32	
Ph	Ph	-0.01	monomer

P-Substituenten		σ_p -Wert	
SR	SR	0.00	
SR	Cl		
SAr	Cl		monomer/dimer
SeAr	Cl		
Pzl	Pzl		
F	F	0.06	dimer
Cl	Cl	0.23	
Br	Cl		
Br	Br	0.23	

R = Alkylrest; Pzl = Pyrazolylrest

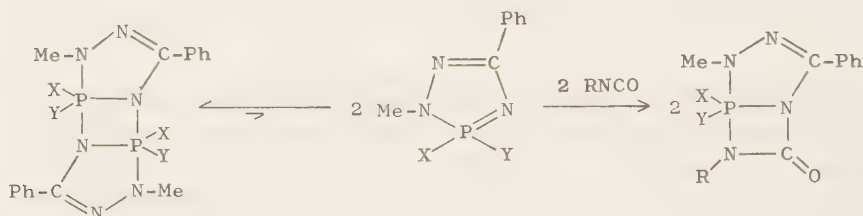
Erwartungsgemäß und soweit es sich aus diesem Bild ablesen läßt, begünstigen elektronegative Substituenten die Dimerisierung. Beispiele wie die monomere Kresoxy- und die dimere Pyrazolylverbindung weisen aber darauf hin, daß die Bindungspolarität nicht der einzige maßgebende Effekt und die Elektronegativität kein durchgehend brauchbares Maß ist.

Versuchsweise sind den Substituenten die Hammettschen σ_{para} -Werte zugeordnet. Soweit verfügbar, ergibt ihre Abfolge zumindest keinen Widerspruch zur Dimerisierungsbeeinflussung, wenn auch der Wert für Fluor viel zu niedrig erscheint.

B.5 Reaktionen von 1.2.4.3 λ^5 -Triazaphospholen mit Isocyanaten

Die Dimerisierung der Triazaphosphole legt den Gedanken nahe, anstelle einer zweiten Molekel auch einen anderen Partner für eine (2+2)-Cycloaddition anzubieten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dafür Isocyanate gewählt. Zahlreiche Übersichtsartikel^{85,95} sind ihrer (2+2)-Cycloaddition gewidmet. H. Staudinger⁹⁹ konnte zeigen, daß Isocyanate mit acyclischen Phosphaniminen zu Carbodiimiden reagieren. Die gleiche Reaktion ist Teil der Phosphinoxid-katalysierten Umwandlung von Isocyanaten in CO₂ und Carbodiimid¹⁰⁰, für die eine zwitterionische Zwischenstufe und ein Vierring-Übergangszustand angenommen wurde^{101,102}. Die Isolierung eines (2+2)-Cycloaddukts gelang jedoch erst jüngst im eigenen Arbeitskreis mit Fünfringphosphaniminen durch den begünstigenden Einbau des σ^5 -Phosphors als Brückenkopf¹⁰³.

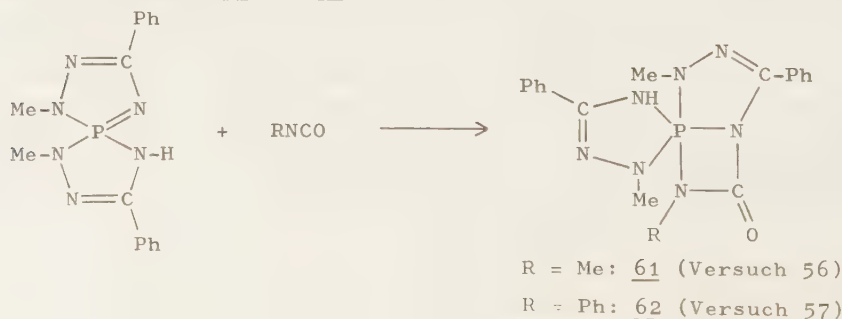
Setzt man das 3.3-Dichlor- (15) oder das 3.3-Dibrom-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol-Dimere (21) mit Methyl- oder Phenylisocyanat um, so erhält man in guten Ausbeuten die kristallinen Cycloaddukte 32, 33 und 59. Auch das 3-Chlor-3-thiophenoxy-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol (107), das in Lösung im Gleichgewicht mit der dimeren Form 25 steht, liefert mit Methylisocyanat das entsprechende Cycloaddukt 60. Es ist anzunehmen, daß die (2+2)-Cycloaddition auch in den anderen Fällen über das monomere Triazaphosphol läuft.



Verbindung	<u>32</u>	<u>59</u>	<u>33</u>	<u>60</u>	<u>31</u>
X	Cl	Cl	Br	Cl	Cl
Y	Cl	Cl	Br	SPh	Br
R	Me	Ph	Me	Me	Me
Versuch	50	51	52	53	a)

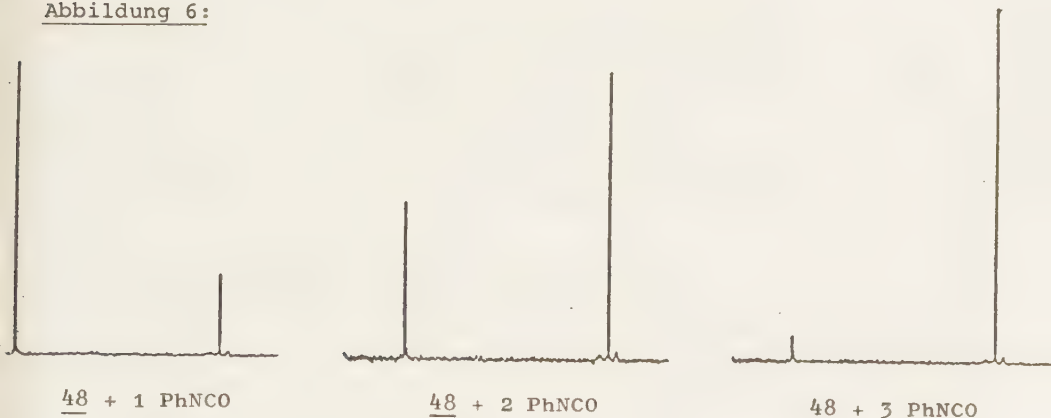
a) 31 wurde durch eine Halogenaustauschreaktion aus 32 und 33 erhalten (siehe B.2.2.5)

Mit Verbindung 35, d.h. X = Y = NMe₂, bleibt die Reaktion aus (Versuche 54 und 55). Dagegen liefert das Spirobis(triazaphosphol) 48 mit Methyl- oder Phenylisocyanat in guten Ausbeuten die kristallinen Cycloaddukte 61 und 62.

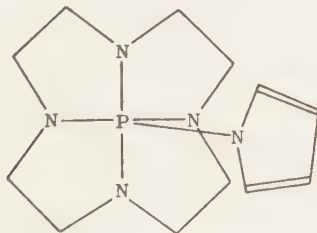


In Lösung stehen sie mit den Ausgangskomponenten im Gleichgewicht. Durch Isocyanatüberschuß verschiebt es sich auf die Adduktseite. Abbildung 6 zeigt diese Verhältnisse bei der Zugabe von Phenylisocyanat in einmolarer Chloroform-Lösung bei 38°C anhand der ^{31}P -NMR-Spektren. Das Tieffeldsignal bei 49.04 rührt von 48 her, das Hochfeldsignal bei -52.68 vom Isocyanataddukt 62.

Abbildung 6:



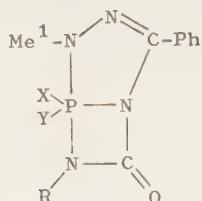
Das Ausbleiben eines Addukts mit 35 stimmt mit der Erfahrung überein, daß Pentaaminophosphorane höchst selten sind. Die günstigere Situation bei 48 geht zweifellos auf den zweiten Fünfring zurück. Daneben ist außer dem instabilen Phosphorpentaazid¹⁰⁴ nur noch ein weiteres Pentaaminophosphoran bekannt, in dem sich der Phosphor in einer ähnlichen Brückenkopfsituation befindet wie in 61 und 62¹⁰⁵.



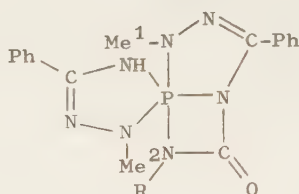
Ein in der Literatur erwähntes Diazadiphosphetidin mit ringstabilisiertem "Pentaamidphosphor" wurde inzwischen als Betain berichtet¹⁰⁶.

B.5.1 NMR-Daten

Tabelle 18: ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Isocyanataddukte



31 - 33, 59, 60



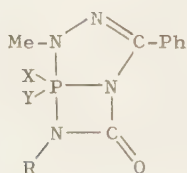
61 und 62

Verb.	Reste			$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^1\text{H}$				J_{PH}		
	X	Y	R		NMe ¹	NMe ²	NMe (R)	NH	NMe ¹	NMe ²	NMe (R)
<u>31</u>	Cl	Br	Me	-84.29	3.32	-	2.83	-	14.3	-	21.0
<u>32</u>	Cl	Cl	Me	-53.05	3.37	-	2.86	-	13.0	-	20.5
<u>33</u>	Br	Br	Me	-110.51	3.30	-	2.78	-	15.6	-	21.9
<u>59</u>	Cl	Cl	Ph	-53.40	3.55	-	-	-	12.5	-	-
<u>60</u>	Cl	SPh	Me	-46.44	3.55	-	3.00	-	11.9	-	17.8
<u>61</u>	-	-	Me	-51.78	3.39 ^a	3.35 ^a	2.74	5.8	9.9	9.7	15.1
<u>62</u>	-	-	Ph	-52.68	3.18 ^a	3.04 ^a	-	6.0	10.4	9.8	-

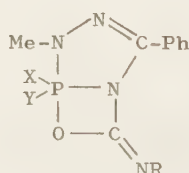
Die NMR-Spektren wurden in Chloroform-Lösung vermessen.

a) Die Zuordnungen von NMe^{1,2} wurden versuchsweise getroffen.

Die Hochfeldverschiebung der ^{31}P -NMR-Signale (Tabelle 18) belegt für die Verbindungen 31 bis 33 und 59 bis 62 die Pentakoordination des Phosphors. Zwischen den Strukturmöglichkeiten (A) und (B)



(A)

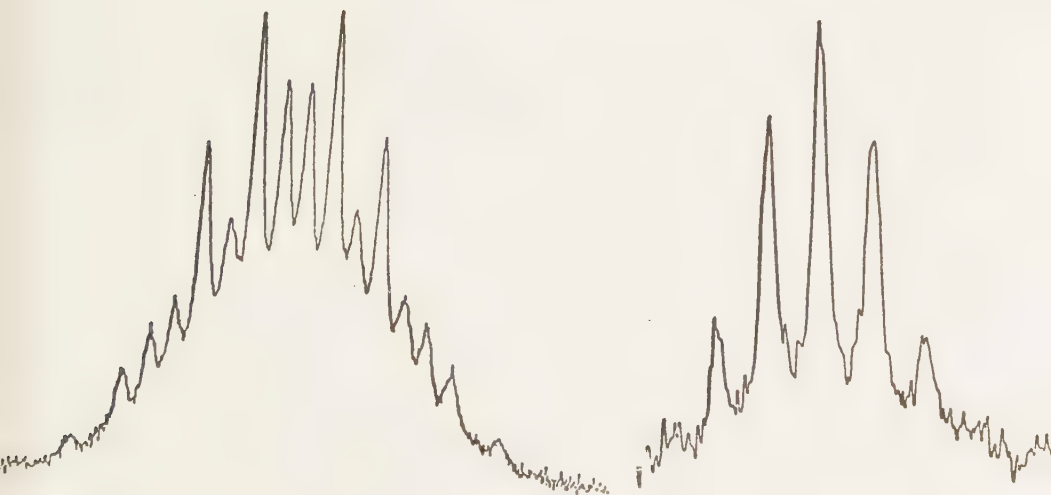


(B)

sollten die ^1H -NMR-Spektren unterscheiden lassen. Die beobachteten PNCH-Kopplungen ($J_{\text{PNMe(R)}}$) von 15.1 bis 21.9 Hz (siehe Tabelle 18) belegen eindeutig Struktur (A), der auch alle anderen bislang isolierten Phosphazen/Isocyanataddukte entsprechen¹⁰³. Wie allgemein, so beeinflussen auch hier die Substituenten am Phosphor in der Folge $\text{Br} > \text{Cl} > \text{N}$ die Größe von $^3J_{\text{PH}}$.

Von 61 und 62 wurden ^1H -gekoppelte ^{31}P -NMR-Spektren aufgenommen. Es zeigt aufgrund der beiden etwa gleich großen Kopplungen J_{PNCH} ein Heptett, das für 61 aufgrund der 1.5fach so großen Kopplung der N-Methyl-Gruppe des addierten Isocyanats nochmals quartettiert wird. Die berechnete Intensitätsverteilung 1:0:6:3:15:18:23:45:33:61:51:51:61:33:45:23:18:15:3:6:0:1 wird durch das beobachtete Signal erfüllt.

Abbildung 7: ^1H -gekoppeltes ^{31}P -NMR-Spektren von 61 und 62



61

62

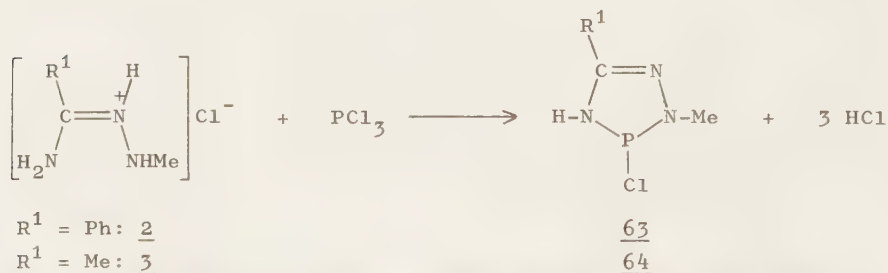
B.6 Die Reaktionen von Amidrazonhydrohalogeniden mit Phosphor- trichlorid

Wie unter B.2.1 berichtet, reagiert Phosphorpentachlorid mit einem Amidrazonhydrohalogenid unter Cyclokondensation zu einem 1.2.4.3 λ^5 -Triazaphospholin oder dessen Hydrochlorid. Verläuft die Umsetzung mit Phosphortrichlorid analog, sollte man den entsprechenden Ring des dreiwertigen Phosphors, ein 1.2.4.3 λ^3 -Triazaphospholin oder sein Hydrochlorid erhalten.

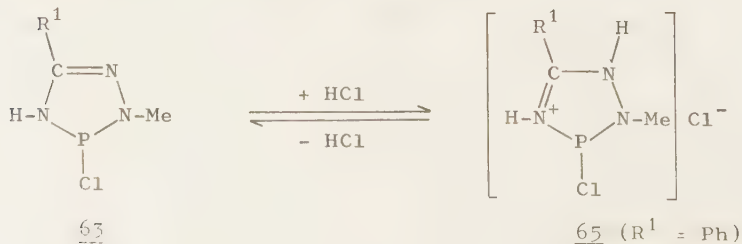
B.6.1 1.2.4.3 λ^3 -Triazaphospholine und deren Hydrochloride

B.6.1.1 Darstellung

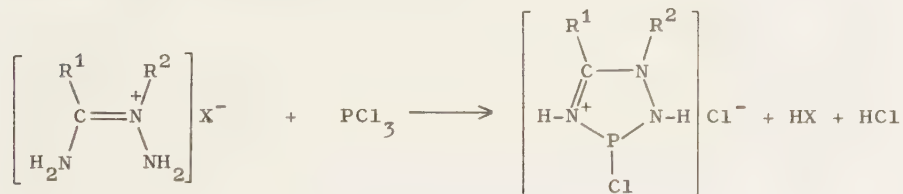
Setzt man in äquimolaren Mengen die N¹-methylsubstituierten Amidrazonhydrochloride 2 und 3 mit Phosphortrichlorid in Benzol unter Rückflußkochen um, so cyclokondensieren die beiden Partner, wie Stoffbilanz und Analyse belegen, unter Abspaltung von drei Mol HCl (Versuche 58 und 59).



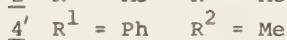
Die 1.2.4.3 λ^3 -Triazaphospholine sind farblose, hydrolyseempfindliche Festkörper. 63 läßt sich durch Addition von einem Mol HCl in das entsprechende Hydrochlorid 65 überführen (Versuch 60), das aber bei thermischer Belastung (80°C) wieder in 63 übergeht (Versuch 61).



Setzt man jedoch in äquimolaren Mengen die N-un- oder N²-substituierten Amidrazonhydrohalogenide 1, 4', und 5 mit Phosphortrichlorid in Benzol unter Rückflußkochen um, so kondensieren die beiden Reaktionspartner unter Abspaltung von nur zwei Mol Halogenwasserstoff (Versuche 62 bis 64).



67

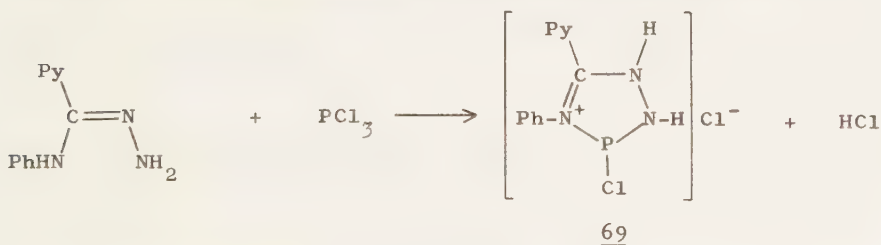


66



68

Diese 1.2.4.3λ³-Triazaphospholinhydrochloride sind farblose, hydrolyseempfindliche Festkörper, die bei längerem Erhitzen auf 100°C im Gegensatz zu 65 kein weiteres HCl abspalten (Versuche 65 bis 67). Im gleichen Sinne reagiert das N³-Phenyl-α-picolinsäureamidrazon 7 mit Phosphortrichlorid nur unter Abspaltung von einem Mol HCl und liefert das gelb-kristalline 3-Chlor-5-α-pyridyl-4-phenyl-1.2.4.3λ³-triazaphospholinhydrochlorid 69 (Versuch 68).

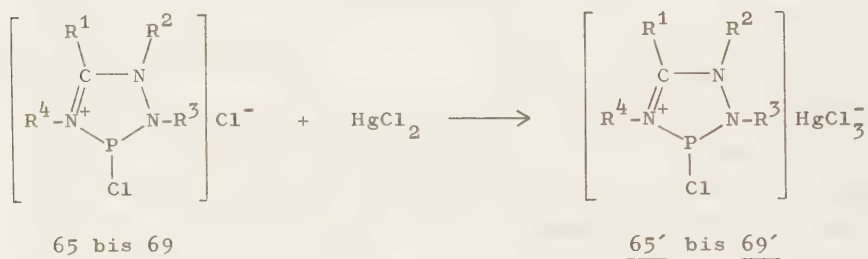


Die Triazaphospholinhydrochloride 65 bis 69 sind in allen inerten polaren und unpolaren Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Der Beobachtung, daß die 2.5-substituierten Triazaphospholine 63 und 64 weniger basisch erscheinen und ihre Hydrochloride leichter HCl verlieren als im Fall der anders substituierten, entspricht eine gleiche Basizitätsabstufung bei den entsprechenden Verbindungen des fünfwertigen Phosphors (siehe B.2.1). Bei Umsetzungen von

Amidrazonhydrochloriden mit zwei Äquivalenten Phosphortrichlorid beobachtet man die Bildung von Dichlorphosphino-3-chlor-1.2.4.3 λ^3 -triazaphospholinen, die sich aber nicht isolieren ließen (Versuche 69 und 70).

B.6.1.2 NMR-Spektren und Struktur

Da von den Verbindungen 65 bis 69 wegen deren Schwerlöslichkeit keine NMR-Spektren aufgenommen werden konnten, wurden sie im NMR-Rohr in die entsprechenden Trichloromercurate 65' bis 69' überführt (siehe auch unter B.2.1).



Dazu tropft man zur Aufschlammung von 65 bis 69 in Acetonitril eine äquimolare Menge Quecksilber-II-chlorid, gelöst in Acetonitril, und erwärmt. Es entsteht eine klare Lösung, aus der das Trichloromercurat erst nach einiger Zeit, die zur schnellen Messung genügt, auskristallisiert. Der Austausch von Chlorid durch Trichloromercurat dürfte auf die NMR-Daten des Kations wenig Einfluß haben.

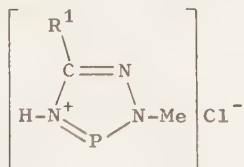
In Tabelle 19 sind die ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der 1.2.4.3 λ^3 -Triazaphospholine 63 und 64 und die der Triazaphospholiniumtrichloromercurate 65' bis 69' zusammengestellt.

Tabelle 19:

Verb.	Reste				$\delta^1\text{H}$			J_{PH}			$\delta^{31}\text{P}$
	R^1	R^2	R^3	R^4	CCH_3	NCH_3	NH	PNCCH	PNNCH	PNCH	
<u>63</u>	Ph	-	Me	H	-	3.56	9.00	-	-	15.2	154.0
<u>64</u>	Me	-	Me	H	2.41	3.60	9.20	1.0	-	15.2	147.0
<u>65'</u>	Ph	H	Me	H	-	3.64	11.50	-	-	15.8	128.0
<u>66'</u>	Ph	Me	H	H	-	4.02	9.60	-	0.7	-	109.0
<u>67'</u>	Me	Me	H	H	2.67	3.87	8.90	1.4	0.8	-	107.0
<u>68'</u>	Me	H	H	H	2.66	-	9.75	1.5	-	-	122.0
<u>69'</u>	Py	H	H	Ph	-	-	11.10	-	-	-	135.0

Bei den Verbindungen 63 und 64 war Deuteriochloroform Lösungsmittel, bei den Verbindungen 65' bis 69' Deuteroacetonitril. Die beiden $^1\text{H}(\text{CH}_3)$ -Signale in Verbindung 67' zeigen außerdem noch eine HNCCH- und eine HNNCH-Kopplung von jeweils 0.4 Hz.

Die gefundenen Phosphorverschiebungen der Verbindungen 63 mit 154 ppm und 64 mit 147 ppm entsprechen der des bekannten 3-Chlor-5-butyl-2-methyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphospholins mit 154 ppm³⁶. Sie liegen in der Größenordnung eines σ^3 -Phosphors mit einem Chlor- und zwei Stickstoffliganden und bestätigen die angeschriebene Struktur. Für eine alternative ionische Struktur

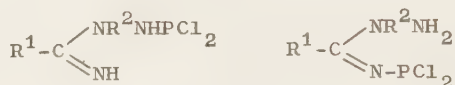


mit einem σ^2 -Phosphor erwartet man in solchen Systemen Verschiebungen deutlich unter 200 ppm. So zeigt zum Beispiel das 2,5-Dimethyl-1.2.3 λ^3 -diazaphospholhydrochlorid eine Verschiebung von 230.7 ppm für den σ^2 -Phosphor^{22,35}.

Ob das Proton in den 1.2.4.3 λ^3 -Triazaphospholinen 63 und 64 an den Stickstoff in 1- oder 4-Stellung gebunden ist, läßt sich nicht entscheiden. Ebenso wenig läßt sich die relative Basizität der Stick-

stoffatome sicher abschätzen. Das Fehlen einer PNH-Kopplung weist auf ein mobiles Austauschgleichgewicht hin.

Für die Verbindungen 65 bis 69 stehen aufgrund der Zusammensetzung außer der angeschriebenen Struktur auch zwei offenkettige mit N¹- bzw. N⁴-ständiger PCl₂-Gruppe zur Auswahl:

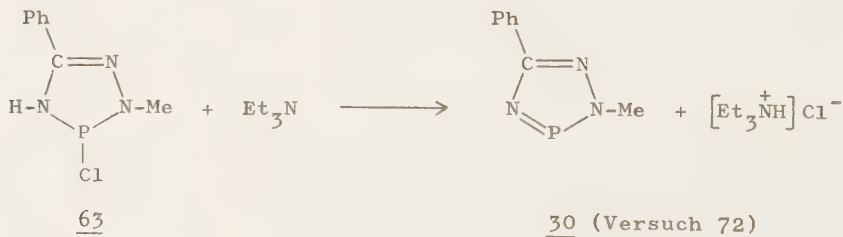


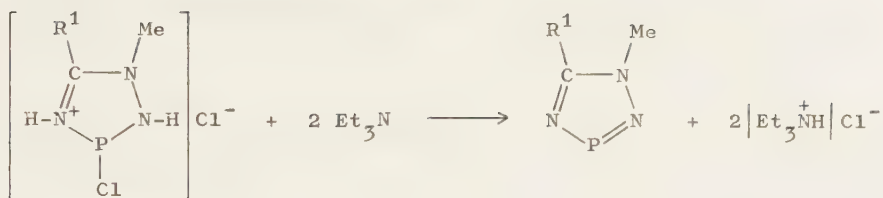
Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung 67' zeigt, daß der Phosphor in einen Ring eingebaut sein muß, da zu beiden Methylsubstituenten eine Phosphorkopplung zu finden ist. Da alle Verbindungen 65' bis 69' eine etwa einheitliche Phosphorverschiebung zeigen, kann man annehmen, daß sie die gleiche 1.2.4.3λ³-Triazaphospholium-Struktur besitzen. Auch die Schwerlöslichkeit steht eher mit der ionischen Struktur in Einklang.

B.6.2 1.2.4.3λ³-Triazaphosphole

B.6.2.1 Darstellung

Behandelt man das 3-Chlor-1.2.4.3λ³-triazaphospholin 63 mit der äquimolaren Menge und die Hydrochloride 66 und 67 mit zwei Mol Triethylamin, so erhält man die Triazaphosphole 30 bzw. 55 und 56 in guter Ausbeute.



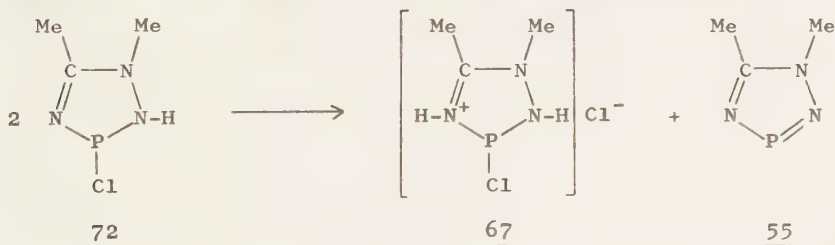


$\text{R}^1 = \text{Me}$: 55 (Versuch 73)

$\text{R}^1 = \text{Ph}$: 56 (Versuch 74)

Auch aus dem 3-Chlor-2.5-dimethyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphospholin 64 und den Triazaphospholinhydrochloriden 68 und 69 läßt sich mit Triethylamin der Chlorwasserstoff abspalten, jedoch das jeweils erwartete 1.2.4.3 λ^3 -Triazaphosphol nicht nachweisen. Überraschenderweise erhält man beim Behandeln des 3-Chlor-1.5-dimethyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphospholinhydrochlorids 67 mit der äquimolaren Menge Triethylamin nicht das erwartete Triazaphospholin 72, sondern ein Gemisch von 67 und 55 im Verhältnis 1:1 (Versuch 75).

Das Ergebnis besagt, daß das 3-Chlor-1.5-dimethyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphospholin 72 instabil ist gegenüber seiner Dismutierung.



Dieses Verhalten findet man zum Beispiel auch bei den Imidchloridhydrochloriden. Behandelt man sie mit der äquimolaren Menge Triethylamin, entstehen nicht die Imidchloride, sondern die Nitrile neben den unveränderten Imidchloridhydrochloriden im Verhältnis 1:1.

Die NMR-Daten der 1.2.4.3 λ^3 -Triazaphosphole sind bereits unter B.3.2 in Tabelle 16 zu finden.

B.6.2.2 Röntgenkristallstruktur des 1.5-Dimethyl-1.2.4.3 λ^3 -
triazaphosphols 55

An einem Kristall der Verbindung 55 wurde von S. Pohl eine Röntgenstrukturuntersuchung durchgeführt¹⁹⁵. Das Ergebnis stimmt sehr gut mit der Struktur des 1-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphols 56 überein, über die kürzlich berichtet wurde¹³⁰.

Abbildung 8: Molekülstruktur von Verbindung 55

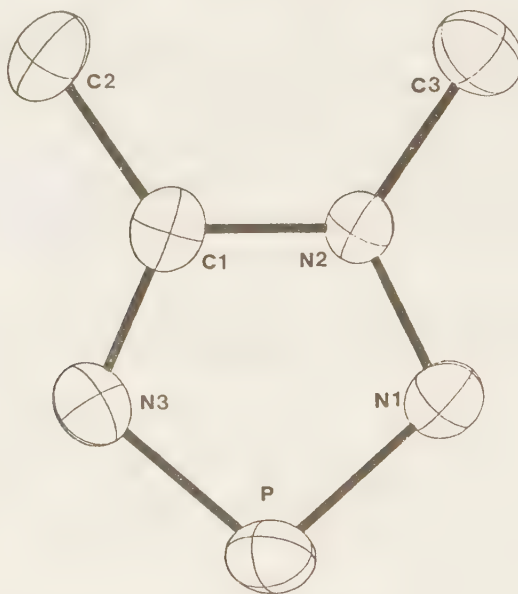


Tabelle 20: Bindungslängen und Bindungswinkel von 55 (mit Standardabweichungen)

Bindungslängen:	P-N1	163.8(4) pm	P-N3	163.6(3) pm
	N1-N2	133.2(5) pm	N2-C1	134.2(5) pm
	N3-C1	134.1(5) pm	C1-C2	146.5(6) pm
	N2-C3	146.0(6) pm		

Bindungswinkel:	N1-P-N3	96.9(2)°	P-N1-N2	106.9(3)°
	P-N3-C1	107.2(3)°	N1-N2-C1	115.1(3)°
	N1-N2-C3	120.5(4)°	C1-N2-C3	124.4(4)°
	N2-C1-N3	113.9(4)°	N2-C1-C2	123.6(4)°
	N3-C1-C2	122.5(4)°		

Der Fünfring ist planar und die beiden formelmäßig mit Einfach- bzw. Doppelbindung angeschriebenen PN-Abstände sind gleich groß, was für eine Delokalisierung des 6π -Elektronensystems im Ring spricht.

B.7 Die Reaktionen von Amidrazonhydrohalogeniden mit Tris(dimethylamino)phosphan

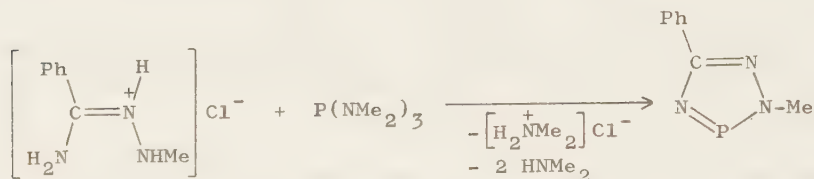
Im Gegensatz zu den vorstehend benutzten Reaktionen der Amidrazonhydrohalogenide mit Phosphortrichlorid sollte die mit Tris(dimethylamino)phosphan direkt zu den Triaza- σ^2 -phospholen führen. Die Möglichkeit wurde bereits während der Durchführung dieser Arbeit von Barrans für N¹-substituierte Amidrazonhydrochloride bestätigt³⁶. Das N-unsubstituierte Benzamidrazon führt bei der gleichen Reaktion jedoch nicht zum Triaza- σ^2 -phosphol, sondern zum Spirobis(triaza- σ^5 -phosphol) 77 (siehe später und Lit. 173). Einfach N²- oder N³-substituierte Amidrazone sind bislang nicht umgesetzt worden. Mit Hilfe der in Kapitel B.1 beschriebenen Amidrazonhydrohalogenide ließ sich die Reaktion nun auch auf solche Fälle ausdehnen. Ebenso wurde der Versuch, ein N-unsubstituiertes Triaza- σ^2 -phosphol zu gewinnen, mit dem N,N-Dimethyl-N'-aminoguanidinhydroiodid 6 wiederholt. Die nachstehend dargestellten Ergebnisse zeigen, daß die Reaktion in starkem Maß von den Substituenten abhängt.

B.7.1 Umsetzungen von Tris(dimethylamino)phosphan mit

einfach N¹- und N²-substituierten Amidrazonhydrochloriden

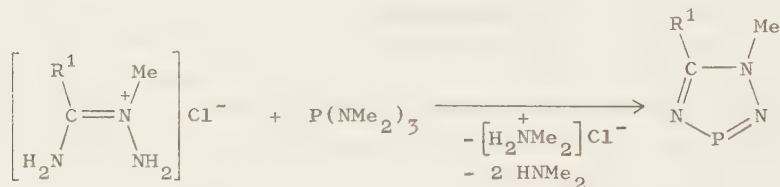
N¹-Methylbenzamidrazonhydrochlorid 2 setzt sich mit der äquimolaren Menge Tris(dimethylamino)phosphan (wie mit Tris(diethylamino)-

phosphan³⁶⁾ in guter Ausbeute zum 2-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ³-triazaphosphol 30 um.



30 (Versuch 76)

Auch die neu dargestellten einfach N²-substituierten Amidrazonhydrohalogenide 1 und 4' cyclokondensieren mit Tris(dimethylamino)phosphan in guten Ausbeuten zu den entsprechenden 1.5-disubstituierten 1.2.4.3λ³-Triazaphospholen 55 und 56.



R¹ = Me: 55 (Versuch 77)

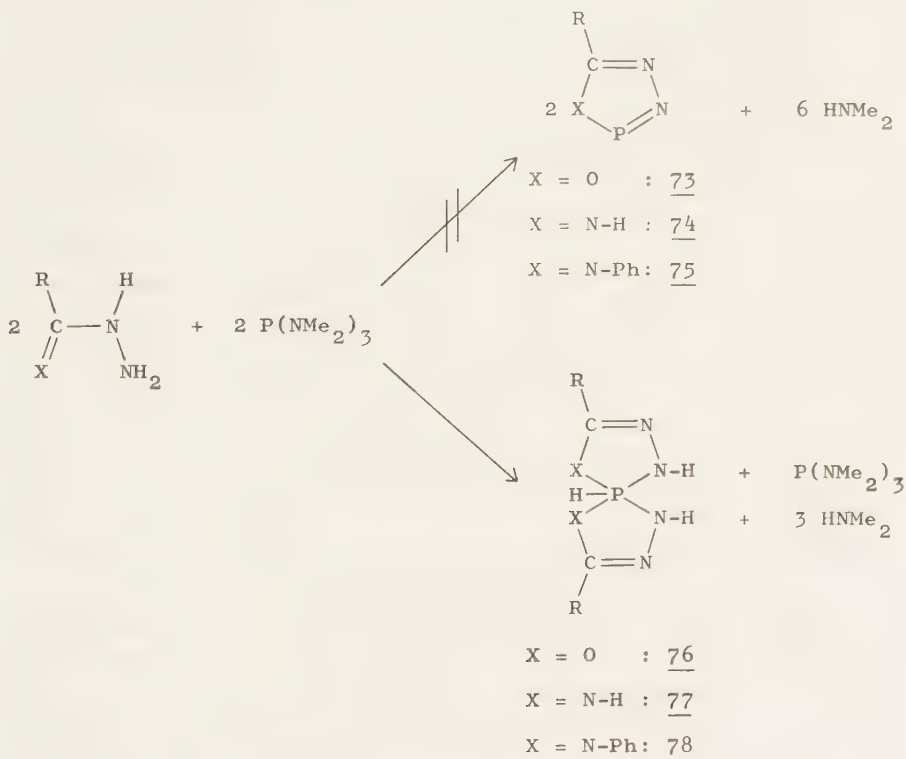
R¹ = Ph: 56 (Versuch 78)

Mit dieser Reaktion werden die 1.5-disubstituierten 1.2.4.3λ³-Triazaphosphole leicht zugänglich. Frühere Vertreter (R ≠ Me) sind mit erheblich größerem Aufwand und mit nur mäßiger Ausbeute über Phosphino-iminoether dargestellt worden³⁶⁾.

einfach N³-substituierten Amidrazonen

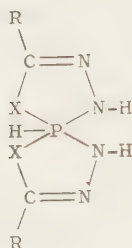
Setzt man in äquimolaren Mengen das N³-Phenyl-α-picolinsäure-amidrazon 7, das als Vertreter eines einfach N³-substituierten Amidrazons zur Verfügung stand, mit Tris(dimethylamino)phosphan um, so erhält man nicht das 4-Phenyl-5-α-pyridyl-1.2.4.3λ³-triazaphosphol 75, sondern das Spirophosphoran 78 (Versuch 79), das als Addukt von 75 mit einem zweiten Mol Amidrazon angesehen wer-

den kann. Auch das Benzamidrazon¹⁷³ und das Benzhydrazid³⁰ reagieren mit Tris(dimethylamino)phosphan in gleicher Weise (auch wenn man die Reaktionspartner im Verhältnis 1:1 einsetzt).



In all diesen Fällen scheint die Additionsneigung der P=N-Bindung des σ^2 -Azaphosphols so stark ausgeprägt zu sein, daß sich sofort in einer 1.2-Addition, gefolgt von einer 1.1-Addition ein weiteres Amidrazon, bzw. Benzhydrazid anlagert und damit die isolierbaren Spirophosphorane bildet. Die angenommene Bildung von 78 über 75 wird durch einige Beispiele gestützt, in denen 1.2.4.3.1³-Triazaphosphole durch verknüpfte 1.1- und 1.2-Additionen in Spirophosphorane übergehen^{36,158}. Im Gegensatz zu 75 reagiert 30 trotz Rückflußkochen in Benzol mit keinem weiteren N¹-Methyl-benzamidrazonhydrochlorid.

Tabelle 21: NMR-Daten der Spirobis(σ^5 -phosphole) 76 bis 78



Verbg.	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^1\text{H}_{\text{PH}}$	$\delta^1\text{H}_{\text{NH}}$	$^1\text{J}_{\text{PH}}$	$^2\text{J}_{\text{PNH}}$	dargestellt in
<u>76</u>	-55.5	8.6	8.7	828.0	36.0	Lit. 30
<u>77</u>	-81.0	b	b	715.0	17.0 33.0	Lit. 173
<u>78</u>	-53.4	9.3	a	754.6	35.0	Versuch 79

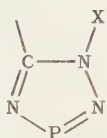
a) Die Verschiebung dieser Protonen liegt im Bereich der Phenyl- und Pyridyl-Protonen und wurde von ihnen überlagert. Die $^2\text{J}_{\text{PNH}}$ -Kopplungen jedoch konnte aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum entnommen werden.

b) Die Verschiebungswerte sind in der Literatur nicht angeführt.

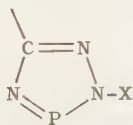
Die Pentakoordination am Phosphor wird durch die ^{31}P -NMR-Verschiebung im charakteristischen Bereich um -50 belegt. Im nicht ^1H -entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum findet man die große Aufspaltung durch das phosphorständige Proton und die sehr viel kleinere durch die symmetrieäquivalenten stickstoffgebundenen Protonen. Die Größe der $^2\text{J}_{\text{PNH}}$ -Kopplung deutet darauf hin, daß die NH-Protonen die äquatorialen Positionen in der trigonalen Bipyramide einnehmen.

N-unsubstituierten Amidrazonhydrohalogeniden

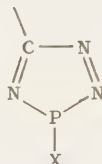
Für die 1.2.4.3 λ^3 -Triazaphosphole sind je nach der Stellung des Substituenten X an einem der vier Heteroringglieder vier Isomere mit mehr oder weniger unterschiedlichem Verhalten zu erwarten. Da ein cyclisches 6 π -System die planare Koordination des substituierten Heteroatoms erfordert und die Einebnung beim Phosphor sehr viel mehr Energie kostet als beim Stickstoff, erscheint das 3H-Isomer von vornherein ungünstiger als die übrigen. Es sollte sich hinsichtlich der mangelnden Delokalisierung und damit auch im Verhalten dem Phosphol¹⁶⁹, dessen Azaderivat es darstellt, anschließen.



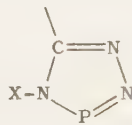
1H-



2H-



3H-



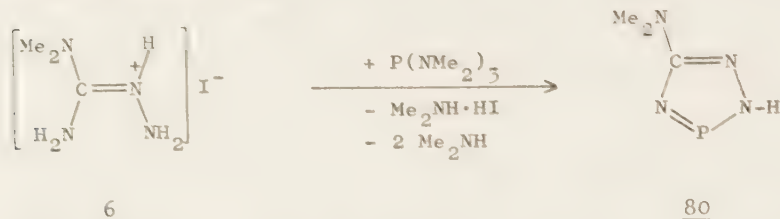
4H-

1.2.4.3 λ^3 -Triazaphosphol

Die übrigen drei Isomeren sind umgekehrt als Phosphaderivate von Azolen anzusehen, in denen die Nucleophilie des dreiwertigen Phosphors durch seine Einbeziehung ins cyclische Bindungssystem (wie im Phosphabenzol¹⁷⁰) stark eingeschränkt ist. Auch die an sich große Neigung der λ^3 -Phosphazengruppierung zur 1.2-Addition¹⁷¹ sollte dadurch abgeschwächt sein. Bislang sind allerdings nur Vertreter des 1H- und 2H-Isomers dargestellt worden (siehe B.3.2, B.6.3, B.7 und Lit. 36, 120, 122 und 172), während beim Versuch, ein 4H-Isomer zu gewinnen, stattdessen ein Spirophosphoran isoliert wird, das auf eine unvermeidbare Addition eines zweiten Moleküls Amidrazon an seine P=N-Bindung zurückzuführen ist (siehe oben). Auch 1H- und 2H-Isomere unterscheiden sich diesbezüglich noch deutlich voneinander: Das Gleichgewicht der Alkohol-Addition/Eliminierung liegt bei Raumtemperatur für 2H-Isomere auf der Adduktseite, für 1H-Isomere dagegen nicht^{36,172}. Die sich abzeichnende Abstufung 1H > 2H > 4H zunehmender Additionsneigung läßt jedoch nur bedingt auf die relative Stabilität der drei Isomeren schließen,

da sie ja auch durch den Energiegehalt der Addukte mitbestimmt wird. Für Triazaphosphole mit $X = H$ sollte die diskutierte Isomerie in eine Tautomerie übergehen. Die Lage des Tautomeriegleichgewichts und die Substitution des Wasserstoffs könnten dabei weiteres Licht auf die relative Stabilität der Isomeren werfen.

Das erste Triazaphosphol mit $X = H$ erhält man durch Kondensation von N,N-Dimethyl-N'-aminoguanidinium-iodid mit Tris(dimethylamino)-phosphan (Versuch 80):



Die Darstellbarkeit eines solchen, an den Heteroringgliedern unsubstituierten Triazaphosphols ist offenbar an den Einfluß des 5-Aminorestes gebunden. Mit einem Phenylrest an seiner Stelle läßt sich nicht das entsprechende 5-Phenyl-1.2.4.3⁴-triazaphosphol isolieren, sondern man erhält ein α^5 -Spirophosphoran¹⁷³. Die gleiche Umsetzung mit Acetamidrazon-hydrochlorid (5) führt ebenfalls nicht zum gewünschten Ergebnis (Versuch 81).

Bei der Destillation fällt 80 als zähes, blaßgelbes Öl an, das glasig erstarrt, aus Benzol als feinkristallines Pulver vom Fp. 101-103°C. Die chemische Verschiebung des Phosphors (Tabelle 23) liegt für 80 in dem für 1H- und 2H-Triazaphosphole charakteristischen Bereich^{36,120,122} um 250. Damit scheidet die 3H-, d.h. PH-Form sicher aus und die Tautomerie reduziert sich auf die NH-Formen. Das ³¹P-Signal ist (in Lösung bei Raumtemperatur) nicht aufgespalten; die an sich zu erwartende Kopplung mit dem einzelnen, N-gebundenen Proton wird offenbar durch einen intermolekularen Austausch getilgt. Das NH-Signal liegt bei sehr tiefem Feld (Tabelle 23) und ist sehr breit. Erheblich schärfer ist das Signal in der Schmelze, weil hier - wie bei den Azolen¹⁷⁴ - über eine Austauschbeschleunigung eine gewisse Aufschärfung erreicht wird. Austausch und ¹H-Verschiebung sprechen für das Vorliegen von NH...N-Wasserstoffbrückenbindungen, wie sie allgemein bei Di- und Triazolen auftreten¹⁷⁵. Im IR-Spektrum von 80 geben sie Anlaß zu

einer sehr breiten Absorption um 3200 cm^{-1} und führen bei der Molmassenbestimmung zum etwa doppelten Wert. Die Assoziation über Wasserstoffbrückenbindungen kommt auch in den physikalischen Eigenschaften von 80 zum Ausdruck. Das wird besonders deutlich im Vergleich zu seinen Substitutionsprodukten (siehe B.8.1), die zum Teil niedriger schmelzen und leichtbewegliche Flüssigkeiten bilden.

Wie sich das Proton auf die drei Stickstoffringglieder verteilt, kann bislang nicht unmittelbar aufgezeigt werden. Aber aufgrund der Erfahrung, daß alle statt seiner eingeführten Reste die 2-Position einnehmen (B.8.1), kann man annehmen, daß auch das Proton bevorzugt dort zu finden ist.

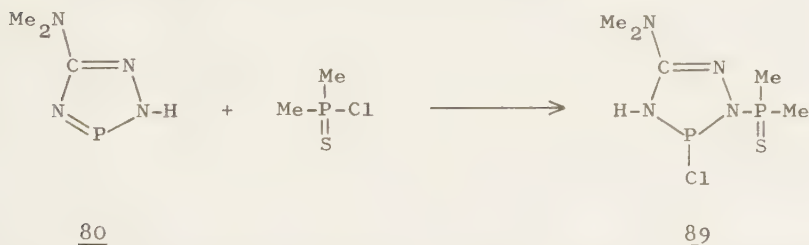
B.8 Die Reaktionen der 1.2.4.3 λ^3 -Triazaphosphole

B.8.1 Substitutionen am 5-Dimethylamino-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (80)

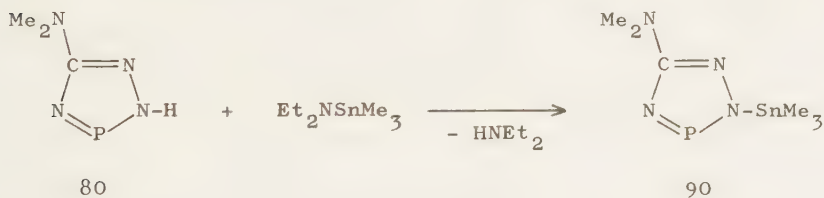
Das 5-Dimethylamino-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol 80 mit seinem aciden Ringproton sollte mit einem elektrophilen Elementhalogenid Substitutionsreaktionen eingehen können. Tatsächlich setzt sich 80 mit P- und Si-Halogeniden und Triethylamin glatt zu den einheitlichen Substitutionsprodukten 81 bis 88 um (Versuche 82 bis 89). Die Phosphinoderivate 82 und 83 können auch aus 81 und Chlorphosphan dargestellt werden (Versuche 90 und 91), während im Gegensatz dazu der entsprechende Trimethylsilylgruppenaustausch mit Thiophosphinsäurechloriden nicht möglich ist (Versuche 92 und 93).

Die ^{31}P -Verschiebungen der Produkte (Tabelle 23) liegen in dem für Aza- σ^2 -phosphole charakteristischen Bereich, im Vergleich zu 80 noch um etwa 30 zu tieferem Feld. Die eingeführten Substituenten sind also nicht an den Phosphor, sondern an den Stickstoff gebunden. Der Ringphosphor zeigt dementsprechend auch keine Phosphanreaktivität. Die Phosphinoderivate 82 bis 84 reagieren mit überschüssigem Schwefel lediglich am exocyclischen Phosphor zu den Thiophosphinylderivaten 86 bis 88 (Versuche 94 bis 96), nicht dagegen am Triazaphosphol- und (bei 84) auch nicht am Diazaphospholphosphor.

1.2-Additionen von Chlorwasserstoff, Alkoholen und Aminen an die P=N-Bindung anderer Triazaphosphole sind bekannt^{36,172}.



Das Trimethylstannylderivat 90 entsteht einfach beim Erwärmen von 80 mit Diethylaminotrimethylstannan (Versuch 98):



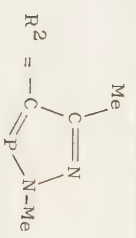
B.8.1.1 NMR-Daten

Aufgrund der für die Verbindungen 82 bis 85 in Höhe von 70 bis 90 Hz beobachteten Kopplung zwischen dem Phosphino- und dem Ringphosphor kommt nur eine Stellung an N-2 oder N-4 in Betracht. Bei einer Bindung an N-1 wäre (wie für andere Kopplungen J_{PNNP}^{177}) ein erheblich kleinerer Wert zu erwarten. Zur Unterscheidung der Stellung an N-2 oder N-4 lassen sich die ^{13}C -Spektren (Tabelle 24) heranziehen. Die Kopplungsverhältnisse sprechen zugunsten der in den Formeln angeschriebenen 2-Stellung. Das Signal des Ringkohlenstoffs C-5 läßt nämlich bei allen drei untersuchten Verbindungen nur eine Kopplung mit dem Ringphosphor erkennen. Bei 1- oder 4-Stellung des Me_2P - oder Me_2PS -Restes in 82 bzw. 86 sollte es aber durch eine zweite, vergleichbar große PNC-Kopplung¹⁷⁸ weiter aufgespalten sein. Die am Methyl- ^{13}C der Me_3Si - und Me_2P -Reste beobachtete Kopplung mit dem Ringphosphor spricht ebenfalls eindeutig

Tab. 23: ^1H -, ^{29}Si -, ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Daten der Triazaphosphole 80-88, 90 und des Triazaphospholins 89 ($\delta^1\text{H}$ auf TMS, $\delta^{29}\text{Si}$ auf Hexamethyldisiloxan, $\delta^{31}\text{P}$ auf H_3PO_4 bezogen, in Chloroform; $\delta^{119}\text{Sn}$ auf Tetramethylstannan bezogen, in Benzol).

	2-Substituent	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^1\text{H}$ $\delta^{29}\text{Si}$ $\delta^{31}\text{P}$ $\delta^{119}\text{Sn}$	$\delta^{31}\text{P}$	2_J	2_J	$\delta^1\text{H}$	$\delta^1\text{H}$	2_J	4_J	$\delta^1\text{H}$	4_JPCCH exo endo	$\delta^1\text{H}$	3_J
	X	P-3	X	R^2	PNSi PNP	PCP	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_3(\text{X})$	SnCH PCH	PCPCCH	CCH_3		NCH_3	PNCH
<u>80</u>	H	246	14.7				3.17							
<u>81</u>	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	275	8		9.0		3.11	0.48						
<u>90</u>	$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$	279	87				3.11	0.67	57; 59					
<u>82</u>	$(\text{CH}_3)_2\text{P}$	272	44		89.0		3.10	1.58	5.0					
<u>83</u>	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$	277	49		69.0		3.04							
<u>84</u>	$\text{R}^2\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$	270	25	244	91.5	<1	3.08	1.86	6.4	0.5	2.45	1.3	1.3	3.96
<u>85</u>	$\text{R}^2\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$	270	30	243	81.0	<1	3.05				2.46	1.2	1.2	3.87
<u>86</u>	$(\text{CH}_3)_2\text{PS}$	270	68		22.5		3.10	2.15	13.7					7.3
<u>87</u>	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PS}$	275	60		18.0		2.98							
<u>88</u>	$\text{R}^2\text{CH}_3\text{PS}$	268	51	250	23.5	74.3	3.09	2.45	14.5	1.8	2.75	0.7	1.2	4.04
<u>89</u>	$(\text{CH}_3)_2\text{FS}$	141	67		41.5		2.98	2.03	14.2	0.8 ^a	7.7 ^b			8.0

a J_{PNPCH} b $\delta^1\text{H}(\text{NH})$



gegen eine 1-Stellung; $^4J_{PC}$ -Kopplungen erreichen höchstens 2 Hz¹⁷⁸.

Bemerkenswert sind die gegenläufigen Änderungen, welche die PCP- und PNP-Kopplung der Phosphino-di- bzw. -triazaphosphole bei der Oxidation des Phosphino- zum Thiophosphinylphosphor erfährt. Während die PCP-Kopplung in den Diazaphospholen beträchtlich ansteigt¹²¹, nimmt die PNP-Kopplung in den Triazaphospholen ähnlich stark ab (Tabelle 23). Für 84/88 sind beide Bewegungen an einem Verbindungspaar wahrzunehmen.

Im Gegensatz zur $^2J_{PNSi}$ - und $^2J_{PNP}$ -Kopplung in 81 bis 88 wird für 90 bei Raumtemperatur die erwartete $^2J_{PNSn}$ -Kopplung nicht beobachtet. In Anbetracht der sonst übereinstimmenden Daten (siehe Tabelle 23 und 24) läßt sich das auf einen raschen Austausch der Me_3Sn -Gruppe zwischen den Stickstoffringgliedern zurückführen^{181, 182}. Im Gegensatz zur sonst bei Trialkylstannyl-1.4-diazolen gefundenen polymeren Struktur mit pentakoordiniertem Zinn¹⁸², liegt das Zinn in 90 nach Aussage der ^{119}Sn -Verschiebung zu tiefem Feld wie im Fall der Stannyl-pyrazole¹⁸² tetrakoordiniert vor.

Tabelle 24: ^{13}C -NMR-Daten der Triazaphosphole 81, 82 und 86 (in Chloroform, $\delta^{13}C$ bezogen auf TMS, J in Hz)

Verbg.	2-Substituent (X)	$\delta^{13}C$ C-5	2J PNC	$\delta^{13}C$ $N(CH_3)_2$	$\delta^{13}C$ $CH_3(X)$	1J ^{29}SiC ^{31}PC ^{119}SnC	3J PNSiC PNPC PNSnC
<u>81</u>	Me_3Si	173.8	15.1	39.5	0.1	62.0	3.7
<u>82</u>	Me_2P	177.5	17.8	39.0	17.7	15.1	4.6
<u>86</u>	Me_2PS	176.5	18.5	38.6	23.3	65.3	1.0
<u>90</u>	Me_3Sn	174.9	12.2	40.1	-4.0	393.7	1.0

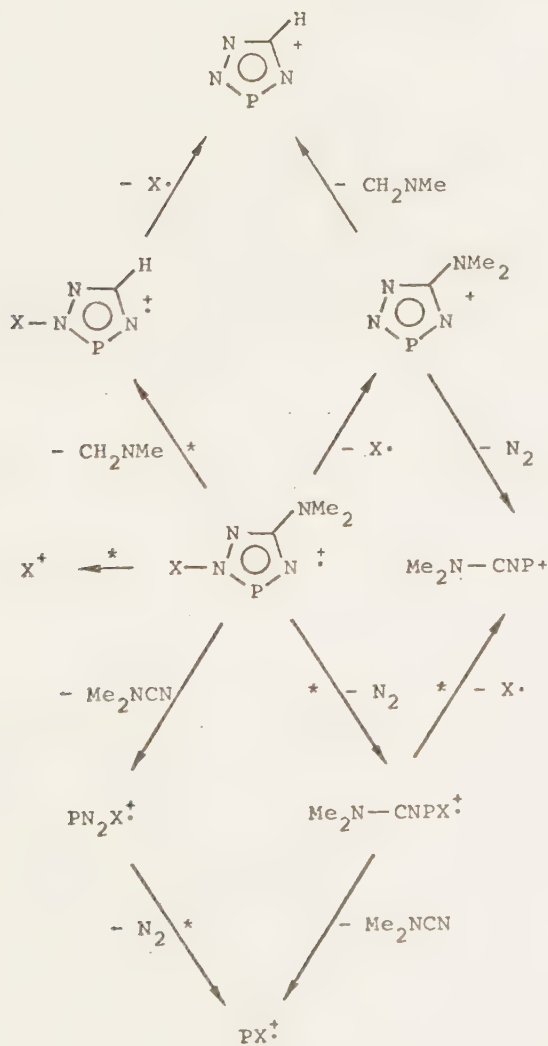
B.8.1.2 Massenspektrometrischer und thermischer Zerfall

In Tabelle 25 sind die Massenspektren des Trimethylsilyl- und des Dimethylphosphinoderivats aufgelistet. Bei 15 eV dominieren neben dem Molekülion, solche mit erhalten gebliebenem Triazaphospholring, vor allem das um den Substituenten X ärmere (obere Hälfte des Zerfallsschemas). Bei 70 eV kommt der Ringzerfall durch Ab-

Tab. 25: Massenspektren (25°C) der Triazaphosphole 81 und 82
(X = SiMe₃ bzw. PMe₂) mit versuchsweiser Fragmentzuordnung. (Vom X-Signal aufwärts sind alle Peaks mit einer relativen Intensität > 3% vollständig aufgeführt)

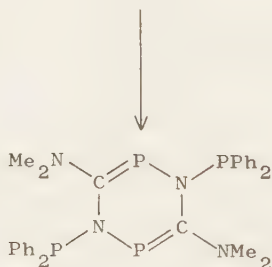
<u>81</u>			<u>82</u>		
m/e rel. Int. bei Zuordnung			m/e rel. Int. bei Zuordnung		
70eV	15eV		70eV	15eV	
73	100.0	SiMe ₃ ⁺	61	17.1	PMe ₂ ⁺
74	10.5		75	3.8	NPMe ₂ ⁺
75	7.6		77	5.3	
86	4.4	M-SiMe ₃ -CH ₂ NMe ¹⁺	86	8.9	M-PMe ₂ -CH ₂ NMe ¹⁺
99	13.7	CNSiMe ₃ ⁺	87	9.9	CNPMe ₂ ⁺
			92	100.0	6.6 PPMe ₂ ⁺
			93	3.2	
101	5.7	Me ₂ NCNP ⁺ , N ₂ SiMe ₃ ⁺	101	30.3	3.3 Me ₂ NCNP ⁺ , CN ₂ PMe ₂ ⁺
102	12.6		102	31.3	
104	13.4	PSiMe ₃ ⁺	107	4.6	
105	4.0				
113	10.9	CN ₂ SiMe ₃ ⁺			
114	6.5		120	6.5	5.1 PN ₂ PMe ₂ ⁺
118	17.9	PNSiMe ₃ ⁺	122	3.4	
129	3.0	5.1 M-SiMe ₃ ¹⁺	129	5.9	10.0 M-PMe ₂ ¹⁺
132	4.4	PN ₂ SiMe ₃ ⁺	130	6.5	
144	4.4	M-Me-CH ₂ NMe ¹⁺	146	3.2	7.7 M-NMe ₂ ¹⁺
			147	16.0	M-CH ₂ NMe ¹⁺
172	4.4	M-Me ₂ ¹⁺	162	3.0	3.0 M-N ₂ ¹⁺
187	21.0	M-Me ¹⁺	175	3.0	M-Me ¹⁺
202	88.5	100.0 M ⁺	190	76.0	100.0 M ⁺
203	11.8	13.0	191	4.8	8.1
m*/e ber. Übergang			m*/e ber. Übergang		
27.6	26.4	202 → 73 -Me ₂ NCN ₃ P	63.8	63.0	162 → 101 -PMe ₂
148.2	149.9	202 → 174 -N ₂	70.7	70.5	120 → 92 -N ₂
173.0	173.1	202 → 187 -Me	113.7	113.7	190 → 147 -CH ₂ NMe
			138.4	138.1	190 → 162 -N ₂

Massenspektrometrisches Zerfallsschema für 81 ($X = \text{SiMe}_3$) und 82 ($X = \text{PMe}_2$):



spalten von Dimethylcyanamid und Distickstoff hinzu (untere Hälfte des Schemas). Er tritt offenbar für $X = \text{PMe}_2$ leichter ein als für $X = \text{SiMe}_3$, ist dort auch schon bei 15 eV zu bemerken und liefert bei 70 eV mit dem nach Verlust von Me_2NCN und N_2 verbleibenden P_2Me_2 -Ion den Basispeak. Ausgehend vom 2H-Tautomeren erfordert die N_2 -Abspaltung eine X-Wanderung, so daß die graduellen Unterschiede im Zerfall von 81 und 82 in diesem Sinne auf eine bei PMe_2 leichter eintretende Wanderung zurückgeführt werden können.

Die im Massenspektrum auftretende N_2 -Abspaltung ist als (3+2)-Cycloreversion der 3H- oder 4H-Form des Triazaphosphols aufzufassen und erinnert an die N_2 -Abspaltung aus Tri- und Tetrazolen¹⁷⁵. Für 83 wurde sie auch als thermische Zersetzung beobachtet (Versuch 99). Das Zersetzungsprodukt ist noch nicht aufgeklärt. Nach seinem ^{31}P -Spektrum (AB-Signal, $\delta^{31}\text{P} = 292$ und 65, $J_{\text{PNP}} = 61$ Hz) sind darin - wie in der Ausgangsverbindung - σ^2 - und σ^3 -Phosphor geminal miteinander verknüpft. Möglicherweise handelt es sich um ein Dimeres des bei der Cycloreversion der 3H-Form gebildeten Nitrilphosphinidens:

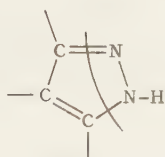


Um endgültige Klarheit zu bekommen, sind noch weitere Versuche notwendig, auf die aber im Rahmen dieser Arbeit verzichtet wurde.

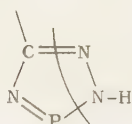
B.8.2 Dimere 5-Dimethylamino-2-boryl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphole

Pyrazole bilden mit Boranen dimere 1-Borylpyrazole, die in Lösung nicht dissoziieren¹⁶⁷. Vergleicht man das Pyrazol mit dem 5-Di-

methylamino-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol 80, so fällt auf, daß beide Moleküle das für die Dimerisierung entscheidende Strukturelement besitzen.



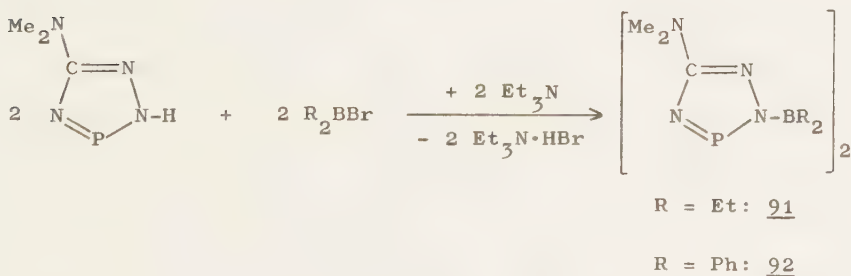
Pyrazol



Triazaphosphol

Deshalb sollte die Umsetzung des 5-Dimethylamino-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphols 80 mit Boranen zu dimeren 5-Dimethylamin-2-boryl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphospholen führen.

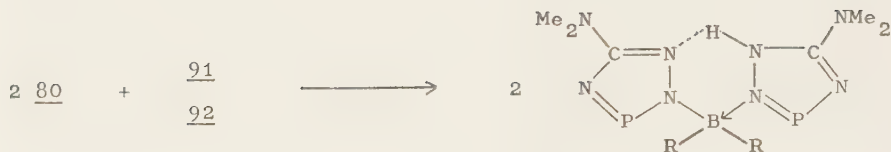
Die Umsetzungen von 80 mit Diethyl- und Diphenylbromboran und Triethylamin führen glatt zu den dimeren erwarteten Verbindungen (Versuche 100 und 101):



Aber auch nach Köster mit Pivalinsäure aktiviertes Triethylboran¹⁶⁸ reagiert mit 80 unter Ethanabspaltung zu 91 (Versuch 102).



Im Boryltriazaphosphol-Dimer läßt sich eine Hälfte durch das unsubstituierte Triazaphosphol 80 austauschen. Dem Produkt kann man eine Struktur zuschreiben, in der die beiden Triazaphospholringe durch eine R₂B- und eine Wasserstoff-Brücke miteinander verknüpft sind. Einen entsprechenden Verbindungstyp kennt man auch bei den Borylpyrazolen¹⁸⁰.



R = Et: 93 (Versuch 103)

R = Ph: 94 (Versuch 104)

Tabelle 26: NMR-Daten der Boryl-triazaphosphole 91 bis 94

Verbg.	Isomer	Brücken		$\delta^1\text{H}$			$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{11}\text{B}$	LM
				NMe ₂	NH	BEt ₂ ^a			
<u>91</u>	a	BET ₂	BET ₂	2.70	-	0.95	244.4	3.2 ^b	CDCl ₃
	b	BET ₂	BET ₂	2.80	-	-	249.4	4.0	
<u>92</u>	a	BPh ₂	BPh ₂	2.48	-	-	240.2	3.6	
<u>93</u>	c	BET ₂	H	3.16	13.8	0.83	249.6	2.8	
<u>94</u>	c	BPh ₂	H	3.07	13.4	-	253.6	2.4	

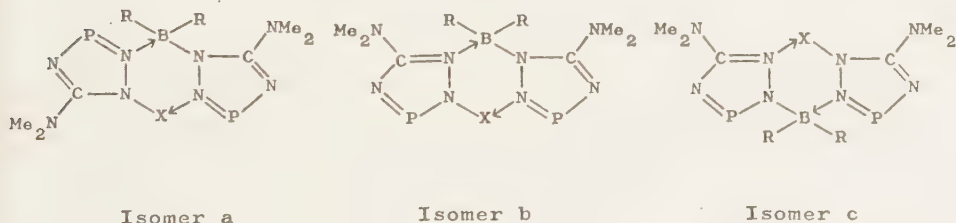
a) Alle Protonen der Borethylgruppen liegen um die angegebene Verschiebung. Das A₂B₃-System mit den für die Ethylprotonen typischen Bild nähert sich hier dem A₅-Fall. Bei Verbindung 93 ist dies gut erfüllt, da die Protonen nur die Form eines Singulett zeigen, während bei Verbindung 91 die Methylenprotonen sich noch geringfügig von den Methylprotonen unterscheiden.

b) Schulter des breiten Hauptsignals (Halbwertsbreite von 350 Hz)

Die ¹¹B-NMR-Verschiebung der Verbindungen 91 bis 94 belegen ein tetra-koodiniertes Bor und damit den Einbau der Boratome in intermolekulare Brückenbindungen. Aufgrund der ³¹P-NMR-Verschiebung, die charakteristisch für einen σ²-Phosphor in Azaphospholen ist ^{36,120,122},

kann das am Bor koordinierte Nucleophil nur ein Stickstoff eines anderen Triazaphospholringes sein, was auch zu erwarten war, da die Nucleophilie des σ^2 -Phosphors in Azaphospholen sehr gering ist^{36,121,122}. Wie unter B.7.1 gezeigt, lassen sich 4-substituierte 1.2.4.3 λ^3 -Triazaphosphole nicht darstellen, da die P=N-Bindung dieses Verbindungstyps sehr große Additionsneigung zeigt. Deshalb ist es unwahrscheinlich, daß gerade der 4-Stickstoff am Bor koordiniert sein soll! Die Borbrücken verknüpfen also wahrscheinlich wie in den Borylpyrazolen den 1- und 2-Stickstoff zweier Ringe.

Während jedoch mit unsubstituierten Pyrazolen dabei keine Isomeren auftreten, sind mit Triazaphospholen zwei Isomere möglich, bei ungleichen Brücken sogar drei:



$\text{X} = \text{BR}_2$ bzw. H

Die Zuordnung stellt nur einen Versuch dar. Im Vergleich zu den übrigen Substitutionsprodukten von 80 liegen die $^1\text{H}(\text{NMe}_2)$ -Signale von 91 und 92 bei höherem Feld. Nimmt man an, daß dieser Einfluß auf einen Borylrest in 1-Stellung zurückgeht, so sollte er beim Isomeren a größer sein; beim Isomeren b verteilt sich der Einfluß auf zwei NMe_2 -Gruppen. Die NMe_2 -Gruppen des Isomeren c sollten eine ähnliche Verschiebung wie die Substitutionsprodukte von 80 zeigen, da sich hier keine Borylgruppe in 1-Stellung befindet. Aufgrund dieser Argumentation liegt 91 zu 25% als Isomeres a und zu 75% als Isomeres b vor; bei 92 findet man nur das Isomere a, während es bei 93 und 94 nur die Isomeren c sind.

B.8.3 Übergangsmetallcarbonylkomplexe der 1.2.4.3.1³-Triazaphosphole

Im Vergleich zum Stickstoff bildet der dreiwertige Phosphor die weicheren Basen¹¹⁷: Während gegenüber dem Proton Amine stärker basisch sind als Phosphine, gilt gegenüber dem Methylquecksilberion das umgekehrte (pK_a bzw. pK_{Hg}). Weiterhin sind Phosphine nucleophiler als Amine; dabei unterscheiden sich bei der Methylierung die Nucleophiliekonstanten (n_{CH_3I}) wenig, bei der Substitution am niederwertigen Übergangsmetall (Beispiel Py_2PtCl_2 , n_{Pt}) aber stark¹¹⁷.

	pK_a	pK_{Hg}	n_{CH_3I}	n_{Pt}
$(C_2H_5)_3N$ (bzw. NH_3)	10.7	7.6	6.7	3.7
$(C_2H_5)_3P$	8.7	15.0	8.7	9.0
C_5H_5N	5.2	4.8	5.2	3.2

Mit dem Übergang vom dreifachkoordinierten, ψ -tetraedrischen zum zweifachkoordinierten, ψ -trigonalen Stickstoff bzw. Phosphor und ihrem Einbau in einen Aromaten sinkt ihre Donorqualität erheblich ab. Für das Beispiel Pyridin zeigen das alle erwähnten Größen. Für das elementhomologe Phosphabenzol fehlen zwar genaue Vergleichswerte, es scheint aber, daß der Abfall hier noch erheblich größer ist, so daß die beim Vergleich der Phosphine und Amine gewohnten Abstufungen nicht einfach im Sinne einer Parallelverschiebung auch für den Vergleich von Phospha- und Azaaromaten Geltung behalten, sondern sich zu ungunsten des Phosphors ändern. Dieser zeigt im Phosphabenzol nicht nur keine erkennbare Basizität mehr, sondern läßt sich auch nicht mehr methylieren¹¹⁸. P- und N-Nucleophilie gegenüber Methyljodid sind beim Paar Phosphabenzol/Pyridin also umgekehrt abgestuft wie beim Paar Phosphin/Amin. Trifft das womöglich auch noch für die Nucleophilie gegenüber Übergangsmetallzentren und für die Stabilität der entsprechenden Komplexe zu?

Phosphabenzol bildet ebenso wie Pyridin $(CO)_5M$ -Komplexe ($M = Cr, Mo$ und W)^{118,119}. Aus spektroskopischen Daten schließt Ashe, daß Phosphabenzol darin ein schwächerer Ligand ist als Pyridin¹¹⁸; Reaktivitätsvergleiche oder Gleichgewichtsuntersuchungen liegen dazu aber nicht vor.

1.2.4.3 λ^3 -Triazaphosphole^{36,120} enthalten nebeneinander ψ -triagonalen Phosphor und Stickstoff und ermöglichen damit eine intramolekulare Konkurrenz der beiden Donorfunktionen. Das folgende Kapitel behandelt nun die Übergangsmetallcarbonyl-Komplexe der 1.2.4.3 λ^3 -Triazaphosphole 30 und 55. Sie sollten zeigen, ob - wie schon oben gefragt - der Basizitätsabfall, den der Phosphor beim $\sigma^3 \rightarrow \sigma^2$ -Übergang erleidet, tatsächlich groß genug ist, um auch den großen Vorsprung, den er als Ligand am nullwertigen Metall gegenüber dem Stickstoff hat, zu kompensieren.

B.8.3.1 Darstellung

Zur Darstellung der Komplexe wurden die 1.2.4.3 λ^3 -Triazaphosphole 30 und 55 thermisch (Methode A, Versuche 105-108), oder unter Bestrahlung (Methode B, Versuche 109 und 110) mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ oder bei Raumtemperatur mit $\text{CH}_3\text{CNM}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) umgesetzt (Methode C, Versuche 111-114). Das 1.2.4.3 λ^3 -Triazaphosphol verdrängt dabei jeweils ein Kohlenmonoxid bzw. ein Acetonitril. Die gebildeten Komplexe 95 bis 100 sind gelbe bis ockerfarbene, sublimierbare, luftempfindliche Substanzen. Ihre Zusammensetzung ergibt sich aus der Umsetzungsbilanz, den Elementaranalysen und auch aus den IR-Spektren aufgrund des für Pentacarbonylverbindungen charakteristischen Musters der CO-Banden.

B.8.3.2 NMR-Daten

Das ^{31}P -NMR-Signal des 2.4.6-Triphenylphosphorins verschiebt sich bei der Bildung des σ -Komplexes $(\text{Ph}_3\text{H}_2\text{C}_5\text{P})\text{M}(\text{CO})_5$ mit $\text{M} = \text{Cr}$ deutlich, mit $\text{M} = \text{Mo}$ dagegen nur wenig zu tieferem Feld, mit $\text{M} = \text{W}$ schließlich deutlich zu höherem Feld¹¹⁹. Gleichsinnige und ähnlich große Koordinationsverschiebungen findet man auch bei λ^3 , σ^3 -Phosphanen, wie auch bei den Komplexen der 1.2.3. λ^3 -Diazaphosphole (siehe Diagramm 10 unter B.8.4.2). Da die Verschiebungen der Triazaphospholkomplexe 95 bis 100 den selben Gang zeigen, muß man annehmen, daß auch hier der Phosphor und nicht der Stickstoff als Ligandatom fungiert. Im Vergleich dazu ändert sich bei der N-Protonierung und N-Methylierung der Azaphosphole, die die Umgebung des Phosphors unverändert läßt, seine Verschiebung nur wenig¹²¹.

Eindeutig wird die P-Koordination durch die große ^{183}W - ^{31}P -Kopplung für 97 und 100 belegt.

Der Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der Triazaphosphole 30 und 55 und ihrer Komplexe (Tabelle 27) läßt zwar gewisse Tendenzen erkennen (z.B. Zunahme der PH-Kopplung mit Zunahme der Phosphorkoordination), eine Aussage über die Koordinationsstelle kann daraus aber nicht hergeleitet werden.

In Tabelle 27 sind die NMR-Daten der Triazaphosphole 30 und 55 und deren Komplexe 95 bis 100 zusammengefaßt.

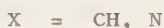
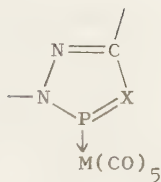
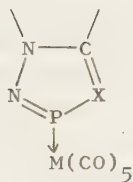
Tabelle 27:



Verbg.	Reste		$\delta^1\text{H}$		J_{PH}		$\delta^{31}\text{P}$	$J_{^{183}\text{W}^{31}\text{P}}$
	L	M	NMe	CMe	PNMe	PCMe		
<u>30</u>	$\text{Ph}-\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{P}-\text{N}-\text{Me}$	-	3.97	-	6.2	-	253.3	-
<u>95</u>		Cr	4.08	-	8.6	-	281.3	-
<u>96</u>		Mo	4.05	-	8.8	-	258.1	-
<u>97</u>		W	4.04	-	8.9	-	229.8	328
<u>55</u>	$\text{Me}-\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{P}-\text{N}-\text{Me}$	-	4.07	2.65	1.4	0.7	257.0	-
<u>98</u>		Cr	3.97	2.63	1.8	1.8	315.4	-
<u>99</u>		Mo	4.00	2.63	1.9	1.9	266.7	-
<u>100</u>		W	4.00	2.63	2.0	2.0	240.0	315

Lösungsmittel in allen Fällen war Deuteriochloroform.

Insgesamt belegen die NMR-spektroskopischen Daten, daß in den dargestellten Komplexen der Triazaphospholring mit dem Phosphor an das Metall gebunden ist. Gegenüber dem Metall(O)-Akzeptor erweist sich der σ^2 -Phosphor nun also doch als das bessere Ligandatom. Dieser Phosphor verhält sich genauso wie der Phosphor in den Diazaphospholen, in denen ebenfalls der σ^2 -Phosphor am Metall koordiniert ist¹²².



B.8.3.3 Donor/Akzeptor-Charakter des σ^2 -Phosphors

Wie unter Punkt B.8.3 einleitend beschrieben, büßt der dreiwertige Phosphor als σ^2 -Ringglied eines Triazaphosphols seine Basizität weitgehend ein, so daß er z.B. in der Konkurrenz um die Methylierung dem Ringstickstoff unterliegt (dies wurde an den isoelektronischen Diazaphospholen untersucht, bei den Triazaphospholen fehlen noch entsprechende Untersuchungen). Neben den zur gleichen Zeit im Arbeitskreis dargestellten Komplexen von Diazaphospholen¹²² sind die der hier vorgestellten Komplexe der Triazaphosphole die ersten gesicherten Beispiele einer Azaphosphol-P-Koordination. Die daraus gewonnenen Daten sollten es eigentlich ermöglichen, den σ^2 -Phosphor der Di- und Triazaphosphole zu charakterisieren.

Die Substituenten am Phosphor bzw. seine Einbindung in ein Ringsystem verändern und bestimmen seinen Donor/Akzeptor-Charakter und wirken sich damit in seinen Komplexen auf eine Reihe von Meßgrößen aus, die dementsprechend auch wieder untereinander in Beziehung stehen können. Am engsten auf den Liganden selbst dürfte sich die Kopplung $^1J(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ beziehen. In Komplexen $\text{X}_3\text{PW}(\text{CO})_5$ wächst sie mit der X-Elektronegativität an^{123,124}, was einleuchtend mit dem steigenden s-Charakter des Donor-Elektronenpaares gedeutet wird. Die Bereiche sind gut voneinander abgesetzt (R = Alkyl- oder Arylrest):

X	J_{PW}
RO	$395 \pm 20 \text{ Hz}$
R_2N	$305 \pm 15 \text{ Hz}$
R	$240 \pm 15 \text{ Hz}$

Verbindung 97 und Verbindung 100 ordnen sich mit ihren Werten (328 Hz, bzw. 315 Hz) in den mittleren Bereich ein, wie es der Bindung des Phosphors an drei Stickstoffatome als Ringnachbarn entspricht. Zum Vergleich ordnet sich der Wolframpentacarbonylkomplex vom 2.5-Dimethyl-1.2.3 λ^3 -Diazaphosphol mit seinem Wert (276 Hz) genau zwischen die beiden unteren Bereiche ein, wie es der Bindung des Phosphors an die Ringnachbarn Kohlenstoff und Stickstoff entspricht¹²². In soweit läßt der σ^2 -Phosphor keine Besonderheit erkennen.

Die Ligand-Metall-Wechselwirkung drückt sich unmittelbar im Phosphor-Metall-Abstand aus. Leider steht zur Zeit für den Vergleich mit den Chrompentacarbonylkomplexen von Triphenylphosphan und Triphenylphosphit (mit tetraedrischem Phosphor) und von 2.4.6-Triphenylphosphorin und zweier Amino-iminophosphane (mit trigonalem Phosphor) kein Pentacarbonylchromkomplex von einem Triazaphosphol zur Verfügung. Vom isoelektronischen Chrompentacarbonylkomplex des 1.5-Dimethyl-1.2.3 λ^3 -Diazaphosphols (101) liegt jedoch bereits eine Strukturuntersuchung vor¹²².

L	Phosphor-nachbarn	d(PCr) in LCr(CO) ₅
(PhO) ₃ P	O, O, O	230.9 pm
tBuNH(Me ₃ SiN)P	N, N	230.4 pm
(Me ₃ Si) ₂ N(tBuN)P	N, N	232.7 pm
<u>101</u>	N, C	236.6 pm
Ph ₃ C ₅ H ₂ P	C, C	237.2 pm
Ph ₃ P	C, C, C	242.2 pm

d(PCr) wird mit steigender Elektronegativität der Phosphornachbarn kürzer^{125,126} und 101 ordnet sich diesbezüglich zwanglos ein. Aufgrund dieser Regelmäßigkeit sollte man für die Chrompentacarbonylkomplexe der Triazaphosphole einen P-Cr-Abstand um 232 pm erwarten. Im Vergleich zu den PCr-Bindungen des tetraedrischen Phosphors tendieren die des trigonalen jedoch allgemein zu kürzeren Abständen. Das ist einerseits aufgrund der $sp^3 \rightarrow sp^2$ -Änderung der Phosphorhybridisierung zu erwarten und weist andererseits auf ein erniedrigtes Verhältnis von Donor/Akzeptor-Charakter des Phosphors hin.

Dieses niedrige Donor/Akzeptor-Verhältnis des Azaphospholligan-
den muß sich andererseits auch auf die CO-Liganden auswirken und
sollte besonders gut in relativ hohen CO-Valenzfrequenzen er-
kennbar werden. Für einen Vergleich sind in Tabelle 28 die IR-
Frequenzen der Azaphosphol-Komplexe denen der Triphenylphosphin-,
Triphenylphosphit- und Triphenylphosphorin-Komplexe gegenüberge-
stellt und beziehen sich auf die sicher auszumachenden $A_1^{(2)}$ -
und E-Banden.

Tabelle 28

LM(CO) ₅								
L	$A_1^{(2)}$ -Bande			L	E-Bande			
	Cr	Mo	W		Cr	Mo	W	
(PhO) ₃ P	2080	2085		<u>101</u>	1968		1964	
<u>101</u>	2078		2083	<u>102</u>	1964			
<u>102</u>	2076			(PhO) ₃ P	1960	1967		
<u>30</u>	2074	2080	2080	Ph ₃ C ₅ H ₂ P	1959	1960	1953	
<u>55</u>	2072	2080		<u>30</u>	1948	1952	1948	
Ph ₃ C ₅ H ₂ P	2072	2076	2079	Ph ₃ P	1944	1950	1943	
Ph ₃ P	2070	2075	2074	<u>55</u>	1942	1950		

In dieser Tabelle entspricht Verbindung 101 dem 1.5-Dimethyl- und
Verbindung 102 dem 2.5-Dimethyl-1.2.3λ³-Diazaphosphol.

Tabelle 28 zeigt, daß die CO-Banden der Diazaphospholkomplexe
meist sogar bei höheren Frequenzen liegen als die der Phosphit-
komplexe und daß also der Effekt auf die CO-Liganden noch erheb-
lich größer ist, als man es aufgrund der Phosphor-Metall-Bindungs-
längen erwartet hätte¹²⁵. Ein (wenn auch weniger stark) überpro-
portionaler Frequenzanstieg wurde auch schon beim Triphenylphos-
phorin registriert¹²⁷. Die CO-Frequenzen der Triazaphospholkomple-
xe liegen deutlich niedriger und schließen sich zum Teil denen
der Triphenylphosphankomplexe an. In allen Fällen liegt für die
Komplexe der 2H-Azaphosphole (30 und 102) die CO-Frequenz etwas
höher als für die 1H-Azaphosphole (55 und 101).

Zusammengenommen passen unsere Befunde auf folgendes Bild: Bezüglich seines Hybridanteils unterscheidet sich das n-Elektronenpaar des Phosphors in den Azaphospholen nicht wesentlich von dem etwa im Triphenylphosphan, seine Übertragung auf einen Akzeptor erfordert aber einen ungleich größeren Reorganisationsaufwand (gegen den Widerstand von Ringsystem und Ringgeometrie, z.B. ist die Komplexbildung von 101 deshalb nur von einer bescheidenen Winkelaufweitung ($93 \rightarrow 95^\circ$)¹²² begleitet, während sie bei acyclischem σ^2 -Phosphor fast zum trigonalen Idealwert (112 bis 120°)¹²⁶ führt) als dort. Nur gegenüber Partnern wie den Übergangsmetallcarbonylen, die sich mit einer geringen Übertragung des Elektronenpaares begnügen, zeigt sich der Phosphor überhaupt als Donor. In den Diazaphospholen ist der σ^2 -Phosphor dabei ein noch deutlich schwächerer Donor als in den Phosphorinen, in den Triazaphospholen entspricht er ihm etwa. Dieser Unterschied und auch noch das kleinere Donorgefälle von den 1H- zu den 2H-Formen haben ihre sicher relevante Parallele im unterschiedlichen endocyclischen Bindungswinkel am Phosphor: er liegt für die Diazaphosphole zwischen 89° (2H) und 93° (1H)^{60,61,128}, für die Triazaphosphole bei 97° ^{129,130}.

Daß der trigonale Phosphor als π -Akzeptor (ebenso wie als σ -Akzeptor) den tetraedrischen übertrifft, entspricht natürlich der Erwartung.

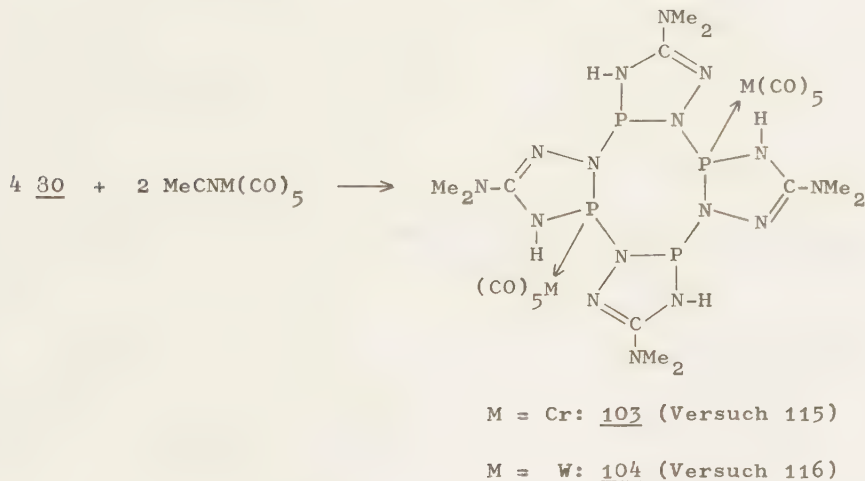
8.4 Übergangsmetallcarbonylkomplexe des 5-Dimethylamino-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphols (80)

Auch vom 5-Dimethylamino-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (80) sollten sich Übergangsmetallcarbonylkomplexe darstellen lassen. Es zeigte sich jedoch, daß die Reaktion nicht analog der der disubstituierten 1.2.4.3 λ^3 -Triazaphosphole 30 und 55 abläuft (siehe B.8.3). Sie ist aber nicht weniger interessant.

8.4.1 Darstellung

Zur Darstellung der Komplexe wurde das 5-Dimethylamino-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (80) in Methylenchlorid unter Rückflußkochen mit $\text{CH}_3\text{-NM(CO)}_5$ (M = Cr, W) umgesetzt. Die entstandenen Verbindungen

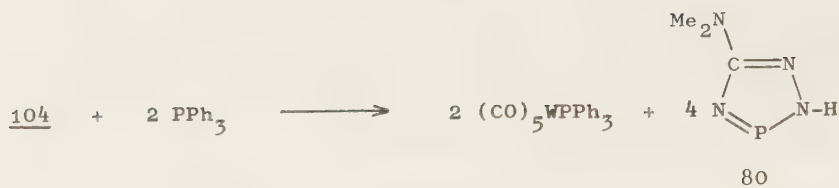
103 und 104 sind farblos kristallin. Trotz äquimolarem Ansatz ergab eine durchgeführte Gesamtanalyse von 103 eine Zusammensetzung, die zwei Teilen 80 und einem Teil Chrompentacarbonyl entspricht. Deshalb wurden in weiteren Ansätzen nur mehr die halb-äquimolare Menge $\text{CH}_3\text{CNM}(\text{CO})_5$ eingesetzt.



Eine durchgeführte Strukturanalyse von 103 (siehe B.8.4.3) und die NMR-Spektren (siehe B.8.4.2) zeigen, daß vier $1.2.4.3\lambda^3$ -Triazaphospholringe einen Cyclotetra(λ^3 -phosphazan)-Ring bilden, wobei an zwei gegenüberliegenden P-Atomen jeweils ein Übergangsmetallpentacarbonyl koordiniert ist. Die restlichen zwei P-Atome lassen sich nicht mit weiteren Übergangsmetallpentacarbonyl-Gruppen koordinieren (Versuche 117 und 118).



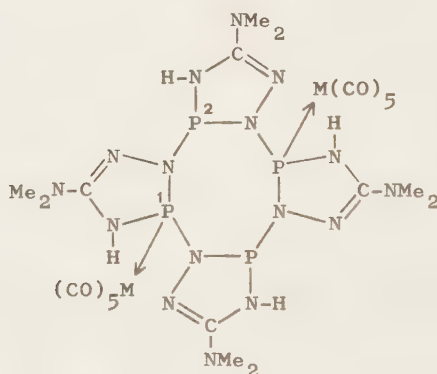
Behandelt man 104 mit Triphenylphosphan, um möglicherweise durch Bildung des $(\text{CO})_5\text{W-PPh}_3$ -Komplexes den nichtkomplexierten Cyclotetra(λ^3 -phosphazan)-Ring zu erhalten, so bildet sich zwar der Wolfram-triphenylphosphan-Komplex, jedoch monomerisiert der Cyclotetra(λ^3 -phosphazan)-Ring wieder und es bildet sich das 5-Dimethylamino-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (80) zurück (Versuch 119).



B.8.4.2 NMR-Daten

In Tabelle 29 sind die ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Cyclotetra(λ^3 -phosphazane) 103 und 104 zusammengefaßt.

Tabelle 29:



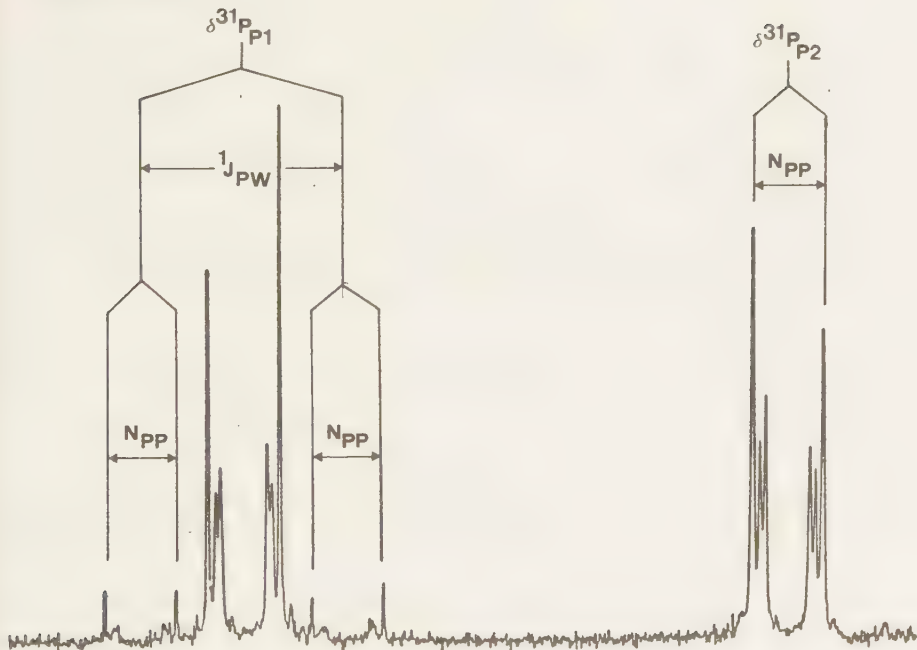
Verb.	M	$\delta^{31}\text{P}$		$\delta^1\text{H}$		$J_{\text{P}^1\text{P}^2}$	$J_{\text{P}^1\text{H}}$	$J_{\text{P}^2\text{H}}$	J_{PW}
		P^1	P^2	NMe^1	NMe^2				
<u>103</u>	Cr	140.54	66.44	2.81	2.72	104.0	22.6 ^a	29.9 ^a	-
<u>104</u>	W	96.78	68.92	2.80	2.72	117.4	22.8 ^a	30.2 ^a	340.1

a: Die Kopplungen wurden aus dem nicht ^1H -entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum entnommen.

Das AA'BB'-Spinsystem, das aufgrund der vorgeschlagenen Struktur von 103 und 104 für die P-Atome zu erwarten ist, wird im ^{31}P -NMR-Spektrum auch beobachtet. Abbildung 9 zeigt dieses charakteristi-

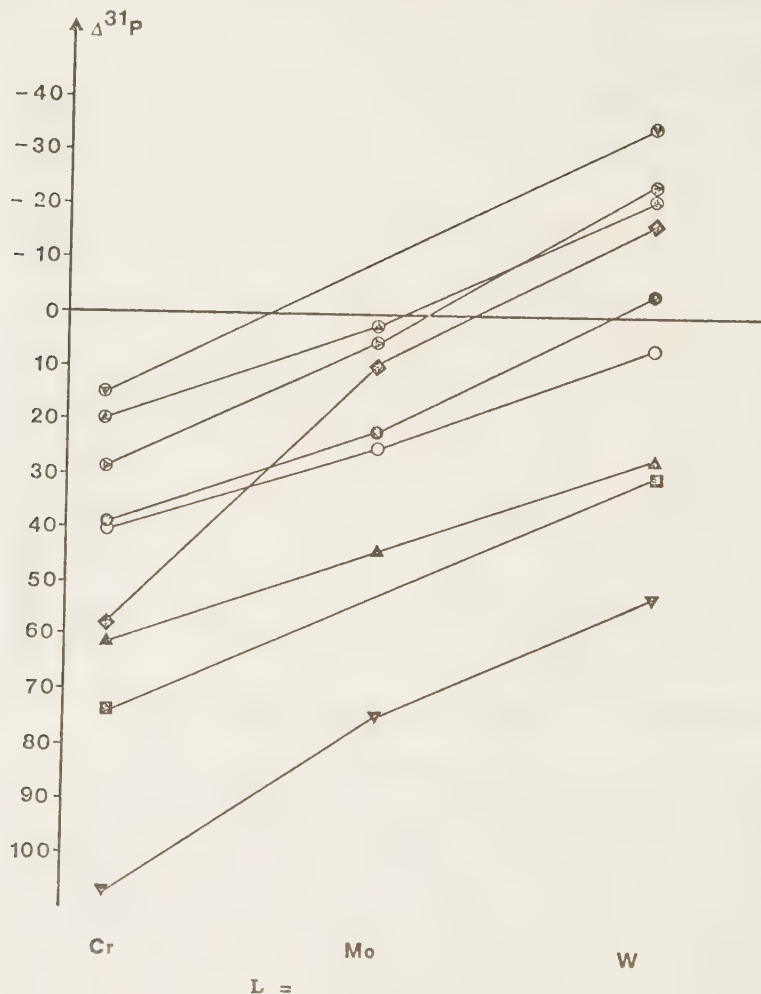
sche Signalbild am Beispiel von 104.

Abbildung 9:



Vergleicht man die ^{31}P -Verschiebung von σ^3 -, aber auch von σ^2 -Phosphankomplexen (siehe B.8.3.2), so stellt man fest, daß in der Reihe Cr, Mo, W das ^{31}P -Signal um etwa gleiche Beträge zu höherem Feld wandert (Abbildung 10). Dieser Gang dürfte auf unterschiedliche Anisotropieeffekte der Metalle zurückzuführen sein. Ähnliches ist auch aus der ^1H -NMR-Spektroskopie bekannt. Bei den Halogenwasserstoffen bewirkt das schwerere Iod (leichtere Polarisierbarkeit) eine Verschiebung zu höherem Feld gegenüber den leichten Halogenen¹³¹. Die ^{31}P -Verschiebungen der Chromkomplexe liegen im allgemeinen tiefer als die freien Phosphane. Die neu dargestellten Übergangsmetallkomplexe von 30, 55 und 80 ordnen sich gut in dieses Bild ein. Deshalb ist auch gesichert, daß der Phosphor als Donor fungiert. Die Phosphor-Wolfram-Kopplung bei 104 mit ihren 340.1 Hz spricht ebenfalls für eine direkte P-W-Bindung. Während Tris-amino-phosphan-wolframpentacarbonylkomplexe eine $J_{\text{PW}} = 305 \pm 15$ Hz zeigen^{123,124}, liegt die beobachtete Kopplung bei 104 deutlich über diesem Bereich. Der Grund liegt offen-

Abbildung 10: $\delta^{31}\text{P}$ von $\text{LM}(\text{CO})_5$, bezogen auf $\delta^{31}\text{P}$ von L



a) Als Bezug dient hier der nicht koordinierte Phosphor in 103
bzw. 104

sichtlich im NPN-Winkel, der im Vergleich zu offenkettigen Verbindungen verkleinert ist; damit sinkt der s-Anteil in den endocyclischen und steigt in den exocyclischen Bindungen des Phosphors. Mit wachsendem s-Charakter der PW-Bindung wird J_{PW} auf Grund des dominierenden Fermi-Kontaktterms größer. Den gleichen Effekt beobachtet man auch bei cyclischen und nichtcyclischen Phosphaniminen¹³². So ist $^1J_{PH}$ in cyclischen Verbindungen um etwa 40 Hz größer als in offenkettigen. Während das Octamethyl-cyclo-tetra(λ^3 -phosphazan) eine PNP-Kopplung von ≤ 2 Hz aufweist¹³⁶, ist hier N sehr groß (104.0 bzw. 117.4 Hz). Die Kopplung des Phosphors zum NH-Proton erlaubt dessen Lokalisierung. Kopplungen in der Größenordnung von 20 bis 30 Hz sind eindeutig Kopplungen über 2 Bindungen. Das NH-Proton ist also am 4-Stickstoff gebunden.

B.8.4.3 Röntgenkristallstruktur von 103^{x)}

Kristalle von 103 konnten durch Abkühlen einer gesättigten Lösung des Komplexes in THF erhalten werden. Sie verwittern bereits bei 20°C in N₂-Atmosphäre unter Abgabe des in das Kristallgitter eingebauten Lösungsmittels. Der vermessene Kristall wurde bei Trockeneisttemperatur in einem teilweise mit Mutterlauge gefüllten Markröhrchen fixiert und eingeschmolzen.

Kristalldaten:

Raumgruppe P 2₁/c, mit a = 1987, b = 1151, c = 2193 pm;
 $\beta = 138.88^\circ$; Zellvolumen = 3300 Å³; Z = 2; $d_{\text{rönt}} = 1.35 \text{ g/cm}^3$;
 lin. Absorptionskoeffizient = 5.2 cm^{-1} ;

Messung:

P3-Diffraktometer Firma Syntex, Meßtemperatur: -80°C
 $2.5 \leq 2\theta \leq 40^\circ$, $1.2 \leq \omega \leq 29.3 \text{ s}^{-1}$; 1876 unabhängige Reflexe;

Lösung:

Konventionell mit beschränktem Datensatz, Strukturlösungssystem Syntex-EXTL, Verfeinerung mit voller Matrix, teilweise anisotrop, bis $R_1 = 0.114$.

Einige Bindungswinkel ($^\circ$) mit Standardabweichungen ():

CrP ¹ N ¹	115.64 (59)	N ² C ¹ N ⁴	121.88 (217)	N ⁵ C ² N ⁸	117.01 (188)
CrP ¹ N ⁵	117.32 (64)	N ³ C ¹ N ⁴	117.97 (203)	N ⁶ C ² N ⁸	125.07 (197)
CrP ¹ N ⁷	122.71 (60)	C ¹ N ³ P ²	110.90 (147)	P ¹ N ⁵ C ²	110.06 (138)
N ¹ P ¹ N ⁵	107.90 (83)	N ¹ P ² N ³	85.98 (80)	C ¹ N ⁴ C ³	116.36 (196)
N ¹ P ¹ N ⁷	102.11 (79)	N ¹ P ² N ⁷	102.18 (80)	C ¹ N ⁴ C ⁴	117.00 (190)

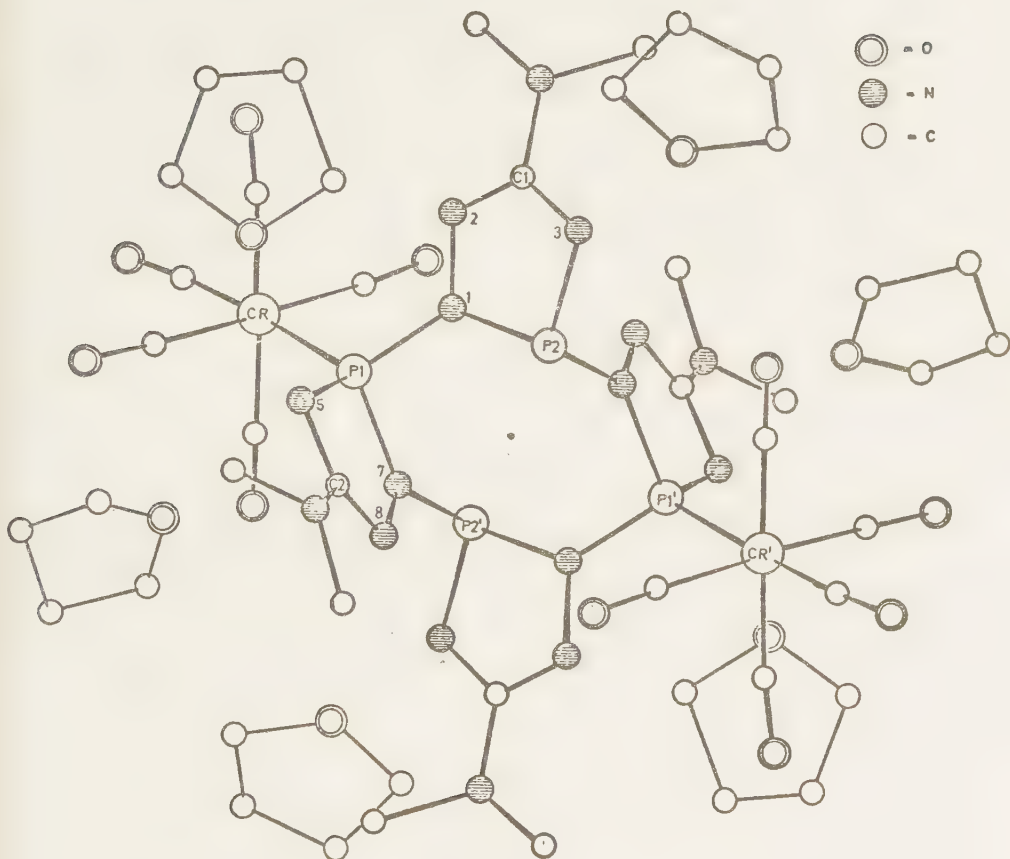
x) Die Röntgenkristallstrukturanalyse von 103 wurde von G. Huttner und J. von Seyerl, Universität Konstanz, durchgeführt

$N^5P^1N^7$	86.90 (82)	$N^3P^2N^7$	103.15 (83)	$C^3N^4C^4$	112.22 (190)
$P^1N^1N^2$	117.87 (123)	$P^1N^7P^2$	121.90 (97)	$C^5N^6C^6$	113.59 (185)
$P^1N^1P^2$	125.54 (96)	$P^1N^7N^8$	115.51 (122)	$C^5N^6C^2$	117.06 (184)
$N^2N^1P^2$	116.40 (122)	$P^2N^7N^8$	121.54 (125)	$C^6N^6C^2$	122.96 (185)
$N^1N^2C^1$	105.33 (175)	$N^7N^8C^2$	108.64 (163)		
$N^2C^1N^3$	119.89 (213)	$N^5C^2N^6$	117.81 (185)		

Das (103)-Molekül besitzt ein kristallographisches Inversionszentrum, so daß der Achtring hier nicht die für das Octamethylcyclotetra(phosphazan) gefundene¹³⁶ Kronenform hat. Infolge der Fünfringsspannung sind die Achtringwinkel am Phosphor kleiner ($N^1P^1N^7$ und $N^1P^2N^7$ 102°) und am Stickstoff größer ($P^1N^1P^2$ 126° , $P^1N^7P^2$ 122°) als dort (108 bzw. 112°). Trotz des komplexen Einbaus ist der Achtring in 103 auch hinsichtlich der Bindungslängen (P^1N^1 und P^2N^7 170 pm, P^1N^7 und P^2N^1 173 pm) bemerkenswert ebenmäßig. Seine Stickstoffglieder sind alle nahezu planar umgeben, die PN_3 -Pyramide wird durch die Cr-Koordination nur geringfügig aufgeweitet. Der sich hier anbietende intramolekulare Vergleich zeigt, welcher geringen strukturellen Effekt die $M(CO)_5^-$ -Komplexbildung auf den Liganden hat.

In den dem Achtring angegliederten Fünfringen sind beide PN-Bindungen gegenüber denen in einem monomeren Triazaphosphol¹³⁰ erheblich verlängert (auf 173 pm für P^1N^5 , P^1N^7 und P^2N^1 und auf 170 pm für P^2N^3). Gleichzeitig ist der Innenwinkel am Phosphor (auf 87° für $N^5P^1N^7$ und 86° für $N^1P^2N^3$) geschrumpft. Die 4-Stellung des Wasserstoffs gibt sich durch die vergleichsweise langen anliegenden CN-Bindungen zu erkennen (N^5C^2 und N^3C^1 etwa 140 pm gegenüber N^8C^2 und N^2C^1 etwa 127 pm). Anders als beim Cyclodi(phosphazan) (B) mit $n = 2$ schließen beim Cyclotetra(phosphazan) mit $n = 4$ vicinale Bindungen nur einen kleinen Diederwinkel ein¹³⁶ und ermöglichen - wie in 103 und 104 - damit einen im wesentlichen ebenen Ring anzugliedern. Die Dimerisierung eines Azaphosphols andererseits erscheint ziemlich ausgeschlossen.

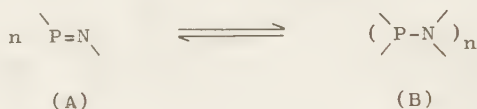
Abbildung 11: Molekülstruktur von Verbindung 103



Einige Bindungslängen (pm) mit Standardabweichungen ():

CrP ¹	233.1 (6)	N ² C ¹	126.4 (38)	N ⁶ C ⁶	148.2 (26)
P ¹ N ¹	169.6 (19)	N ³ C ¹	138.6 (23)	N ⁷ N ⁸	140.0 (18)
P ¹ N ⁵	173.1 (14)	N ⁴ C ¹	138.8 (35)	N ⁸ C ²	128.4 (28)
P ¹ N ⁷	172.7 (17)	N ⁴ C ³	147.4 (27)		
P ² N ¹	172.6 (14)	N ⁴ C ⁴	154.9 (30)		
P ² N ³	169.6 (21)	N ⁵ C ²	140.6 (23)		
P ² N ⁷	170.6 (15)	N ⁶ C ²	133.8 (24)		
N ¹ N ²	141.2 (22)	N ⁶ C ⁵	146.6 (28)		

Die ermittelte Molekülstruktur (Abb.11) zeigt also, daß in den Komplexen 103 und 104 das tetramere 4H-Tautomer des 5-Dimethyl-amino-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphols vorliegt. Dieses Verhalten zeigen im allgemeinen auch die Monophosphaanaloge der Azoverbindungen, die nicht als Monomere (A) (Iminophosphane, λ^3 -Phosphazene) sondern als Dimere (B) mit $n = 2$ (Diazadi- λ^3 -phosphetidine, Cyclodi- (λ^3 -phosphazane)) vorliegen. P-Aminoderivate mit sperrigen Substituenten lassen sich zumindest kinetisch als Monomere (A) stabilisieren^{133,134}. Mit Substituenten geringer Raumerfüllung werden Tri-¹³⁵ und Tetramere¹³⁶ (Cyclotri- und -tetra(λ^3 -phosphazane) (B) mit $n = 3.4$ gefunden.



Vermutet man auch bei den 1.2.4.3 λ^3 -Triazaphospholen dieses Oligomerisierungsgleichgewicht, legt die gefundene Molekülstruktur von 103 den Gedanken nahe, daß es für ein 4H-1.2.4.3-Triazaphosphol weniger entschieden links liegt als für ein 2H- oder 1H-Isomer, und daß aus diesem Grund (30) und (55), in denen diese Formen fixiert sind, sich bei der Komplexbildung anders verhalten als (80) (siehe unter B.8.3), dem über die Prototropie auch die Wahl der 4H-Form offensteht.

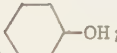
Das Tetramer ist nur in Komplexen beständig. Versucht man, es daraus durch Verdrängen mit Triphenylphosphan freizusetzen (Versuch 119), so wird das Monomere (80) zurückgebildet. Bildung und Zerfall von 103 und 104 legen auch für die Azaphosphole wie auch für die acyclischen λ^3 -Phosphazene ein Gleichgewicht (A) $\rightleftharpoons$ (B) nahe, das zwar meist ganz auf der linken Seite liegt, durch einen weichen Akzeptor aber nach rechts verschoben werden kann, indem dieser den σ^3 -Phosphor von (B) dem σ^2 -Phosphor von (A) als Donor¹²² vorzieht. Das genaue Gegenstück dazu ist die bei Benzo-1.3.2-diazaphospholen beobachtete²⁶ Gleichgewichtsverschiebung nach links durch den N-koordinierenden harten Akzeptor BF_3 .

B.8.5 Oxidative Addition

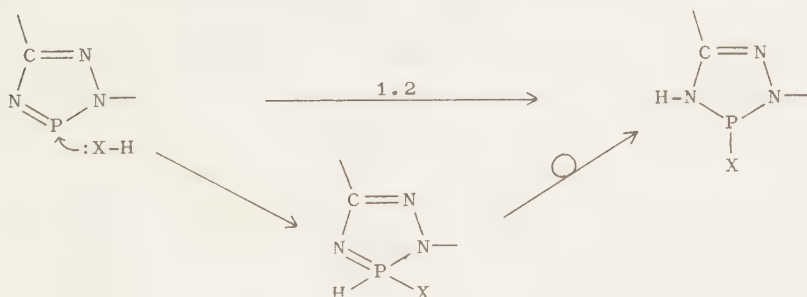
B.8.5.1 Ausgangspunkt und Arbeitshypothese

Es ist bekannt, daß 2H-1.2.4.3A³Triazaphosphole an die Phosphazenenbindung Alkohole, primäre und sekundäre Amine addieren³⁶.



HX = MeOH; EtOH; t-BuOH; -OH; PhCH₂OH;
PhCH₂NH₂; Et₂NH; -H;

Dabei wurde als Reaktionsmechanismus eine einfache 1.2-Addition oder eine 1.1-Addition mit nachfolgender Umlagerung vorgeschlagen³⁶. Es wurden jedoch weder für die eine noch für die andere Möglichkeit Belege angeführt.



Auch HCl wird wie in Abschnitt B.6.1.1 erwähnt 1.2-addiert. 1.1-Additionen waren dagegen zu erwarten, wenn an die Stelle des Wasserstoffs ein elektronegativer Rest tritt, z.B. bei der Reaktion mit Halogenen. Diese Möglichkeit sollte umsomehr gegeben sein, da ja die entstehenden Produkte bereits bekannt sind (siehe B.2). Darüber hinaus ist die oxidative Addition von Halogenen an einen σ^2 -Phosphor seit kurzem auch in anderen Fällen bekannt. So lassen

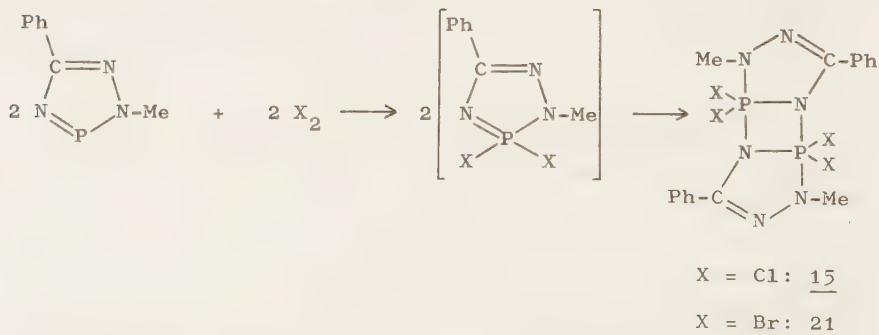
sich λ^3 -Phosphorine²⁹ ebenso wie die Amino-imino-phosphate²⁸ mit Halogenen zu den entsprechenden λ^5 -Verbindungen aufoxidieren.

Durch Verwendung der verschiedenen Halogene und weiterer analoger Partner sollte sich abgrenzen lassen, wann die Elektronegativität so weit abgenommen hat, daß die 1.1-Addition ausbleibt und womöglich der 1.2-Addition der Vorzug gegeben wird. Der einfach anmutende Reaktionstyp der Addition erwies sich, wie sich bald zeigen sollte, bei den Triazaphospholen als komplex und dementsprechend interessant.

B.8.5.2 Äquimolare Umsetzungen des 2-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphols (30)

mit Oxidationsmitteln X-X

In Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel reagieren Diselenide, Disulfide und Peroxide mit Verbindung 30 nicht (Versuche 120 bis 122). Dagegen gelingt eine oxidative 1.1-Addition von Chlor oder Brom an den dreiwertigen Phosphor, verbunden mit einer Dimerisierung über die Phosphazenenbindung. Die monomere Form kann dabei vermutet werden, läßt sich NMR-spektroskopisch aber nicht nachweisen.



Als Chlorierungsmittel diente Phosphorpentachlorid ($\rightarrow \text{Cl}_2 + \text{PCl}_3$) (Versuch 123) oder Trichlormethansulfenylchlorid ($\rightarrow \text{Cl}_2 + \text{CSCl}_2$) (Versuch 124).

Die Bromierung wurde mit elementarem Brom durchgeführt (Versuch 125). Mit Iod reagiert 30 nicht (Versuch 126, siehe auch Lit. 36). Sein Oxidationspotential reicht dafür nicht mehr aus.

Die Reaktion mit Fluor wurde nicht versucht. Das erwartete dimere

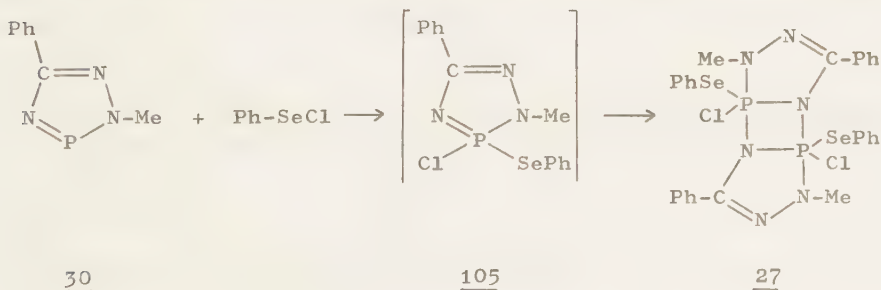
3.3-Difluor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol 20 wurde durch Halogenaustausch aus 15 dargestellt (Abschnitt B.3.1).

Die NMR-Daten der 3.3-Dihalogen-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol-Dimeren 15 und 21 sind bereits in Tabelle 5 und 6 aufgeführt und in Abschnitt B.2.2.2 diskutiert.

mit Oxidationsmitteln X-Y

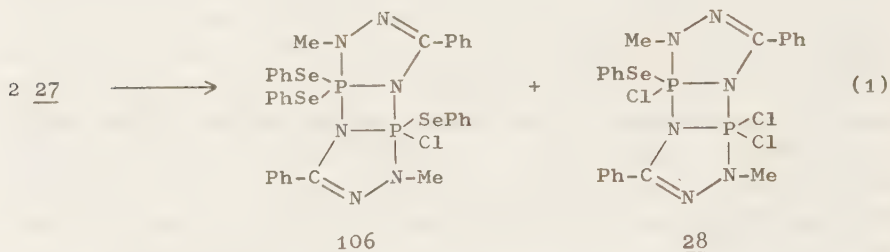
Auch mit Reaktionspartnern X-Y, die zwischen den Disulfiden und Diseleniden einerseits und den Halogenen andererseits stehen, nämlich Phenylsulphenylchlorid, Phenylselenenylchlorid und -bromid, geht das Triazaphosphol 30 oxidative Additionen ein. Wie aufgrund des leichten Ligandenaustausches bei dimeren λ⁵-Triazaphospholen (siehe Abschnitt B.2.2.5) und der Ergebnisse mit den symmetrischen Oxidantien X-X zu erwarten, sind die Produkte nicht stabil, so daß auch diese Umsetzungen letztlich zur Halogenierung führen.

³¹P-NMR-spektroskopisch besonders gut läßt sich der Reaktionsablauf bei der Umsetzung des 2-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ³-triazaphosphols (30) mit Phenylselenenylchlorid verfolgen, da in diesem Fall alle möglichen Zwischenstufen auftreten und bei Raumtemperatur innerhalb sieben Stunden durchlaufen werden (Versuch 127). Eingeleitet wird die Reaktionsfolge durch die oxidative 1.1-Addition des Phenylselenenylchlorids an den dreiwertigen Phosphor von 30.

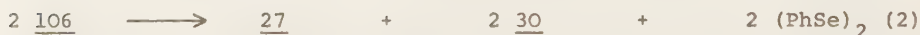


Die monomere Form 105 kann hier, wie auch schon bei den Oxidationen mit Chlor oder Brom, vermutet werden, läßt sich NMR-spektroskopisch aber nicht nachweisen. Aber auch die dimere Form 27 liegt bereits nach 7 min nur noch zu 9.5% (Phosphorintensität im ³¹P-Spektrum) vor und ist nach 75 min nicht mehr zu beobachten (siehe Abb. 12).

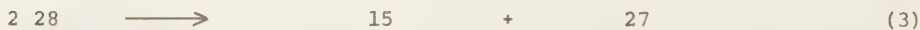
Sie geht eine Dismutation ein, wie sie auch schon für dimere 3.3-Dihalogen-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphole beobachtet wurde (siehe B.2.2.5).



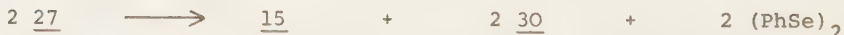
Von den als Produkte dieser ersten Austauschstufe erwarteten Verbindungen 28 und 106 beobachtet man nur 28, während 106 offenbar rascher als es sich bildet in einer reduktiven Eliminierung zerfällt.



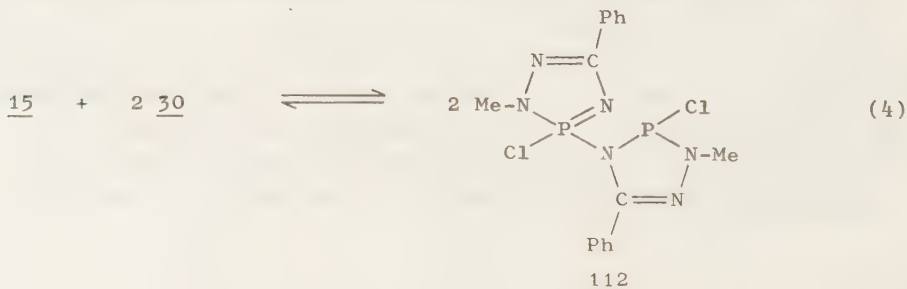
Die Summe dieser beiden Reaktionsgleichungen beschreibt weitgehend die Situation nach 7 min. Der Anteil an 28 macht zu diesem Zeitpunkt fast 55% aus und nimmt dann langsam ab. Der Grund dürfte eine weitere Dismutation sein:



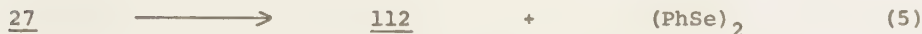
Verbindung 27 geht wieder in Gleichung (1) ein. Somit wäre der Zerfall durch die Summe der Gleichungen (1) bis (3) zu beschreiben:



30 und 15 reagieren miteinander wie bekannt zu 112 (siehe B.8.5.3):

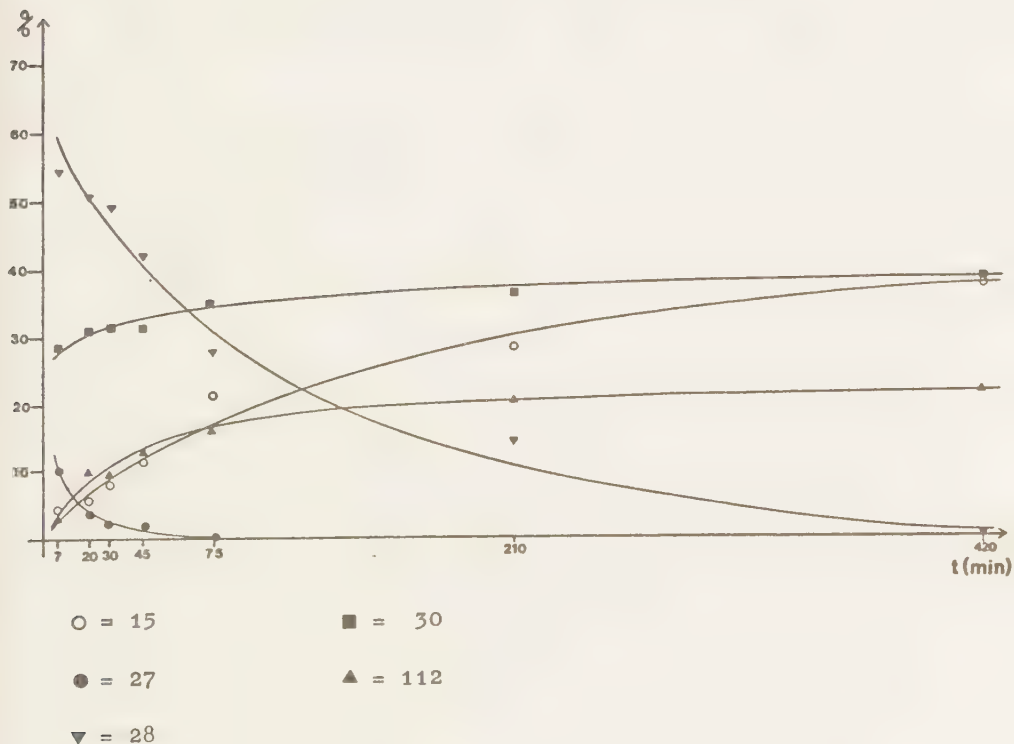


Allerdings steigt dessen Konzentration schon früh und viel stärker an als aufgrund der Einstellungsgeschwindigkeit und Konzentration von 15 zu erwarten ist (siehe B.8.5.3). Ein von (4) unabhängiger, weiterer Reaktionsweg zu 113 ist die reduktive 1.3-Eliminierung von Diphenyldiselenid aus 27, was diese Beobachtung erklären könnte.



In Abbildung 12 ist der Reaktionsablauf graphisch dargestellt. Die mengenmäßigen Anteile der auftretenden Verbindungen sind auf die Phosphorintensität bezogen.

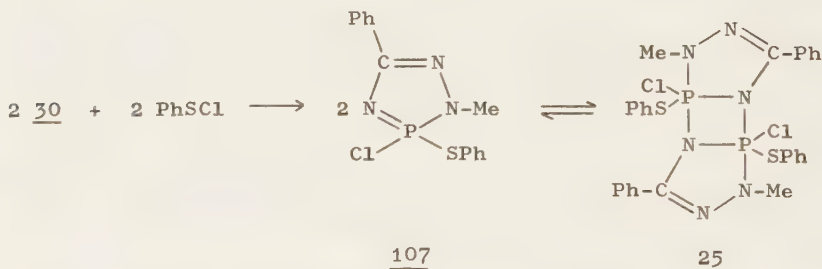
Abbildung 12:



Bei der analogen Umsetzung mit Phenylselenenylbromid (Versuch 128) kann diese Reaktionsfolge grundsätzlich auch vermutet werden. Jedoch werden hier die möglichen Zwischenprodukte so schnell durchlaufen, daß es trotz sofortiger Aufnahme eines ^{31}P -NMR-Spektrums (sie erfordert am FT-Gerät mindestens drei Minuten) nicht gelingt, sie nachzuweisen. Letztlich beobachtet man das gleiche Spektrum wie bei der Umsetzung von 30 mit der halb molaren Menge Brom (siehe B.8.5.3). Die Umsetzung von 30 mit Phenylselenenylbromid im Verhältnis 1:2 liefert dementsprechend das erwartete dimere 3.3-Dibrom-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol 21 in guter Ausbeute (Versuch 129):



Setzt man 30 mit Phenylsulphenylchlorid äquimolar um, so kristallisiert aus der Tetrachlorkohlenstofflösung quantitativ das 3-Chlor-3-thiophenoxy-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol 107 monomer aus (Versuch 130).



Jedoch setzt sich 107 in einer 0.4 molaren Chloroformlösung bei Raumtemperatur langsam (innerhalb 24 Stunden) mit seinem Dimeren 25 im Verhältnis 2:1 (Verhältnis der ^{31}P -Signale) ins Gleichgewicht. Aus dieser Lösung läßt sich nur die monomere Form 107 durch Überschichten mit Pentan auskristallisieren.

Das Gleichgewicht zwischen 107 und 25 ist der erste und einzige Fall bei den bis jetzt untersuchten λ^5 -Triazaphospholen, bei dem die monomere und dimere Form nebeneinander zu beobachten sind. Aufgrund der exocyclischen Phosphorsubstituenten liegt die Chlorthiophenoxy-Verbindung gerade an der Grenze zwischen den beiden Alternativen (siehe B.4).

Aber auch hier folgen der primären 1.1-Addition des Phenylsulphenyl-

chlorids an 30 die schon zuvor beobachteten Dismutierungs- und Disproportionierungsreaktionen. Jedoch wird die Reaktionsfolge hier sehr langsam durchlaufen. Eine 0.4 molare Chloroformlösung von 25 (im Gleichgewicht mit 107) ist nach einer Woche bei Raumtemperatur immer noch unverändert. Erst nach drei Wochen bei 60°C lassen sich obige Folgereaktionen auch hier feststellen und man findet die ³¹P-Signale der Verbindungen 15, 30, 112 und 26 (Thio-phenoxyanalogon von 28) neben weiteren nicht aufgeklärten Signalen, sowie von PCl₃, da in diesem Zeitraum bereits Umlagerungsreaktionen unter PCl₃-Abspaltung in den Vordergrund treten (siehe B.8.5.3).

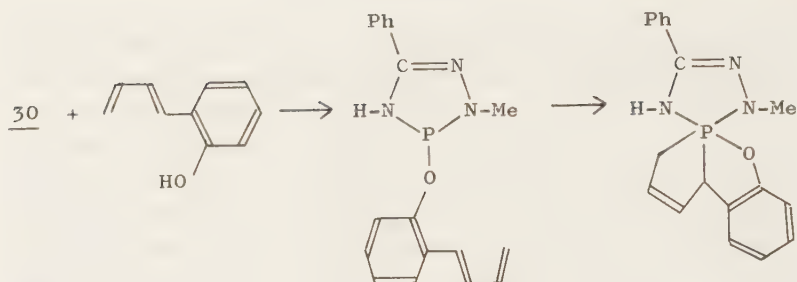
Bei der Umsetzung mit Phenylsulfenylchlorid im Verhältnis 1:2 wird 30 bereits innerhalb 24 Stunden vollständig zu 15 chloriert. Als Ursache für den hier beschleunigten Ablauf (Versuch 131) kann man an eine katalytische Beteiligung des PhSCl denken.



Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Sulfenyl- und Selenenylhalogenide als Halogenierungsmittel gegenüber 30 wirken.

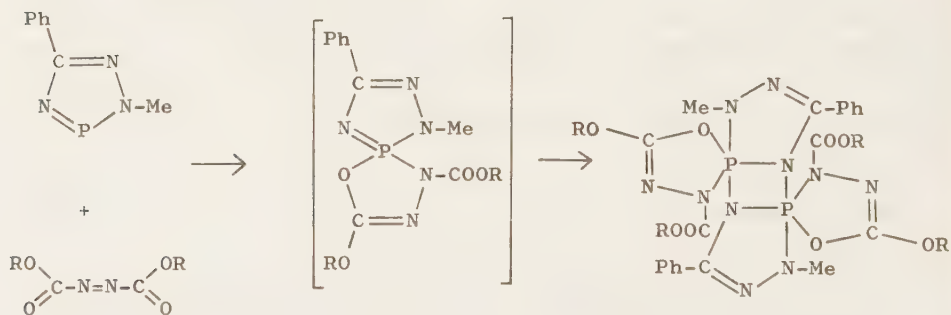
Hetero-1.3-dienen als Oxidationsmittel

Für die oxidative (1+4)-Cycloaddition von (Hetero)-1.3-dienen an den σ^3 -Phosphor sind viele Beispiele bekannt¹³⁸⁻¹⁵⁷. Dieser Reaktionstyp wurde 1953 von McCormack¹³⁸ an der Umsetzung des Butadiens mit Dichlorphenylphosphan entdeckt. Entsprechende (4+1)-Cycloadditionen an einen σ^2 -Phosphor sind dagegen unbekannt. Zwar beinhaltet die Umsetzung von 30 mit Phenolen, die orthoständig eine Hetero-1.3-dien-Gruppierung tragen, eine 1.1- und 1.2-Addition (und führt damit zum pentakoordinierten Phosphor); es konnte aber klar gezeigt werden, daß zuerst die 1.2-Addition erfolgt, der sich erst als zweiter Reaktionsschritt eine intramolekulare (4+1)-Cycloaddition an den nun dreifach koordinierten Phosphor anschließt¹⁵⁸.



Diacetyl als Heterodien-Beispiel reagiert mit 30 nicht, ebenso-
nig Acetylendicarbonsäuredimethylester oder Tetracyanoethylen
(Versuche 132 bis 134).

Jedoch liefern die Umsetzungen von 30 mit Azodicarbonsäurediestern
in Benzol unter Rückflußkochen die erwarteten Verbindungen 51 bis
54 (Versuche 135 bis 138).



R = Me : 51

R = Et : 52

R = iPr : 53

R = Benzyl: 54

Auch hier geht der σ^2 -Phosphor in den σ^5 -Phosphor über. Aber in
diesem Fall ist es naheliegend, daß die oxidative 1.1-Addition
der erste Schritt ist, wenn sich auch die monomere Form der Ver-
bindungen 51 bis 54 NMR-spektroskopisch nicht belegen läßt. Da
jedoch bereits der Austausch des Sauerstoffs im Spirogrundgerüst

gegen eine isoelektronische NR-Gruppe genügt, damit der monomeren Form der Vorzug gegeben wird, kann man auch hier das Durchlaufen dieser Stufe annehmen. Erst in einem zweiten Schritt folgt die Dimerisierung als 1.2-Addition.

Die Verbindungen 51 bis 54 ließen sich auch durch Substitution von 15 mit Hydrazinodicarbonsäurediestern erhalten (siehe B.3.1). Es zeigt sich also, daß es gleichgültig ist, ob man das Triazaphosphol in der reduzierten Form (30) und die Viererkette in der oxidierten (Azo-)Form einsetzt oder umgekehrt (15 und Hydraziniform): das Reaktionsergebnis ist das gleiche!

Die NMR-Daten dieser Verbindungen sind bereits unter Abschnitt B.3.1 in Tabelle 14 zu finden.

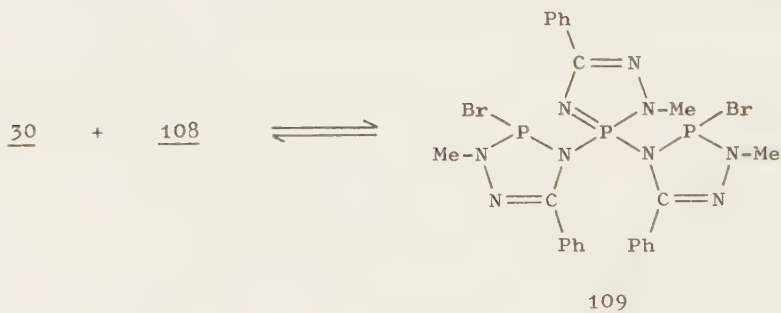
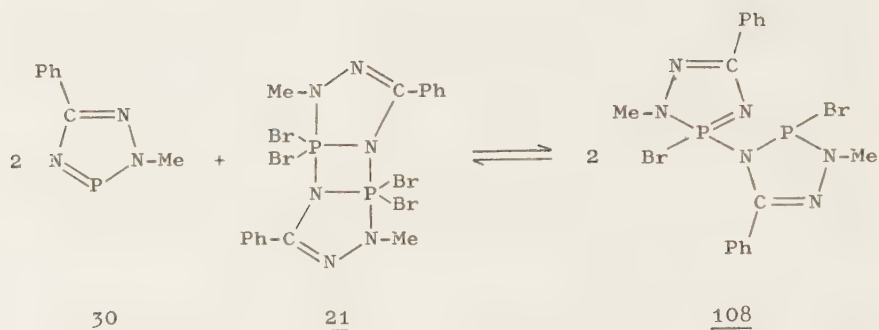
B.8.5.3 Umsetzungen des 2-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphols (30) mit unterschüssigem Chlor und Brom

Die Ergebnisse des vorausgehenden Abschnitts weisen darauf hin, daß zwischen dem λ^3 -Triazaphosphol 30 und seinen Dihalog- λ^5 -Dimeren 15 und 21 noch Zwischenstufen auftreten können, in denen mehrere Triazaphospholringe miteinander verknüpft sind und in denen der Phosphor teils drei- teils fünfwertig ist.

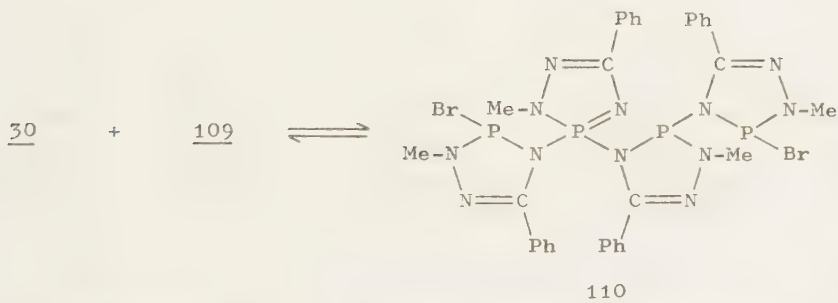
Versetzt man eine einmolare Chloroform-Lösung von 30 im NMR-Rohr mit steigenden Mengen Brom, so sind im ^{31}P -NMR-Spektrum neben der Ausgangsverbindung 30 (RP) und dem 3.3-Dibrom-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol-Dimeren 21 (RPBr₂) drei weitere Verbindungen (108 bis 110) zu erkennen, die im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen und deren jeweilige mengenmäßige Verteilung von der zugesetzten Menge Brom abhängt.

Die gleichen Gleichgewichte erreicht man durch Zusammengeben von 30 und 21 im entsprechenden Verhältnis. Sie sind in den bis zur Messung verstreichenden fünf Minuten bereits stets eingestellt.

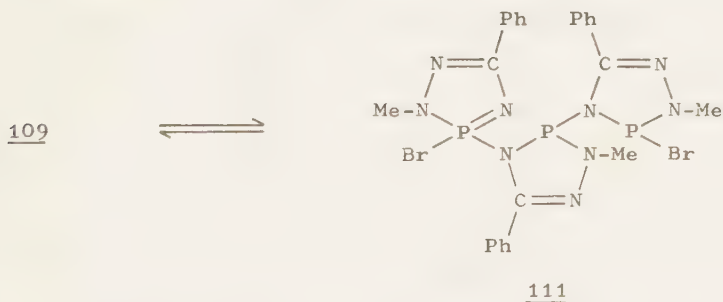
Die Verbindungen müssen der allgemeinen Formel (RP)_nBr₂ genügen. Für n = 2 und 3 können die zugehörigen Strukturen aus den NMR-Daten (Tabelle 31, Abb. 13) sofort angegeben werden. Ihre Umwandlung in andere Gleichgewichtspartner (an der stets eine λ^5 -Phosphor-Brom-Bindung beteiligt ist) ist auch genügend langsam um getrennte Signale zu liefern.



Auf eine Verbindung mit $n = 4$ kann dagegen nur indirekt daraus geschlossen werden, daß das Signal von 30 bei ursprünglich 253.3 mit steigendem Bromzusatz zu höherem Feld wandert. Es stellt also einen Mittelwert der Signale von 30 und der Verbindung 110 ($n = 4$) dar, in der der Phosphor des zusätzlichen Triazaphospholrings dreifachkoordiniert ist. An der Gleichgewichtseinstellung ist hier nur eine λ^3 -Phosphor-Brom-Bindung beteiligt. Die Einstellung tritt dementsprechend viel schneller ein.



Nicht auszuschließen ist, daß in untergeordnetem Maß auch ein Isomeres zu 109 beteiligt ist:

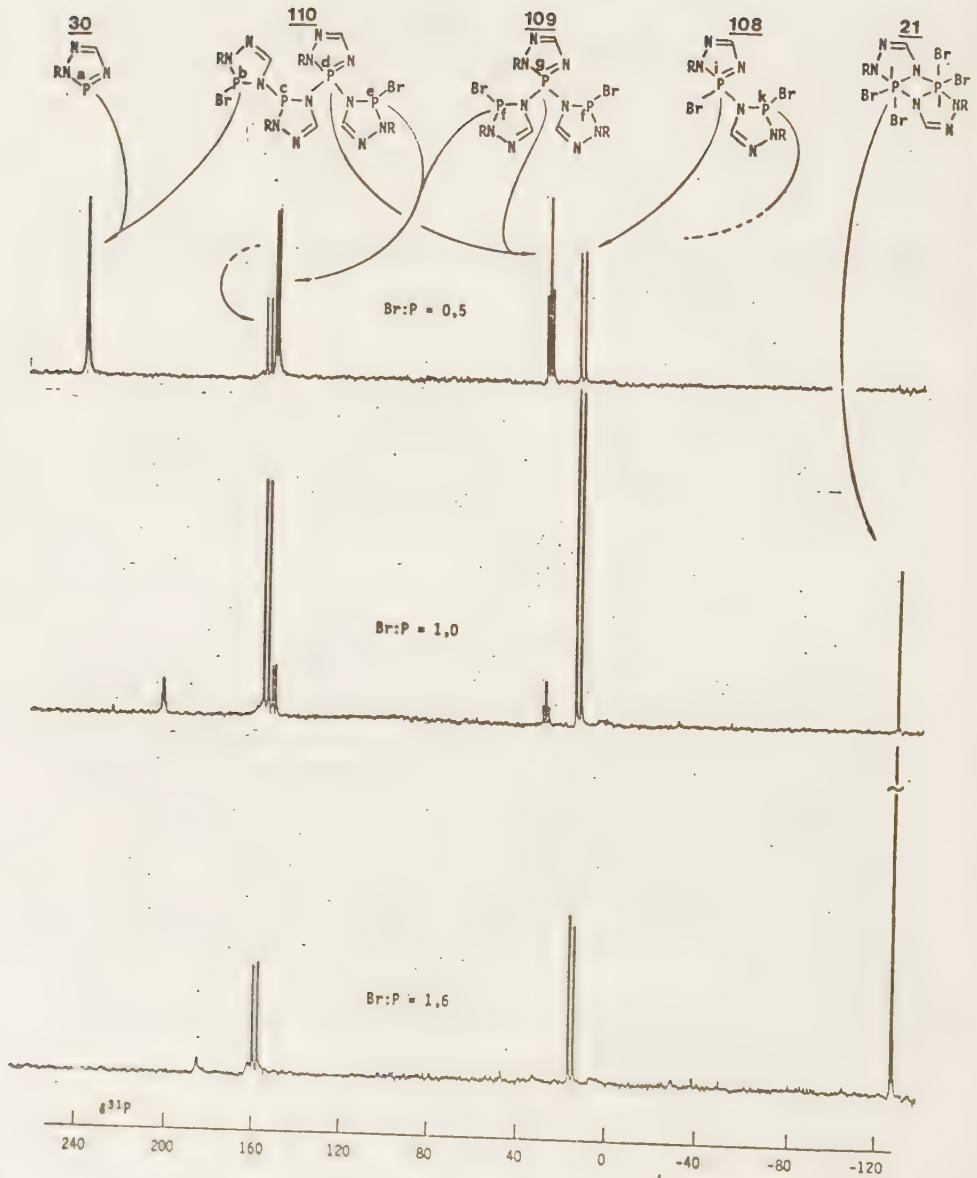


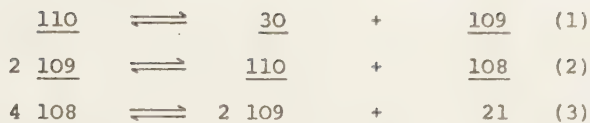
Läßt man 111 unberücksichtigt, so ist die beobachtete Verschiebung das gewichtete Mittel von $^{31}\text{P(a)}$ und $^{31}\text{P(b)}$ und die beobachtete Intensität entspricht der Summe von P(a) und P(b). Die letztgenannte Verschiebung läßt sich natürlich nicht für sich beobachten; für die folgende Gleichgewichtsberechnung wird dafür 147.9 angenommen, ein Wert, der $^{31}\text{P(c)}$ entspricht.

Die folgende Abbildung 13 zeigt das charakteristische Aussehen einiger ausgewählter ^{31}P -NMR-Spektren nach der Gleichgewichtseinstellung.

Der beobachtete Reaktionsablauf läßt sich durch drei unabhängige Gleichgewichte beschreiben:

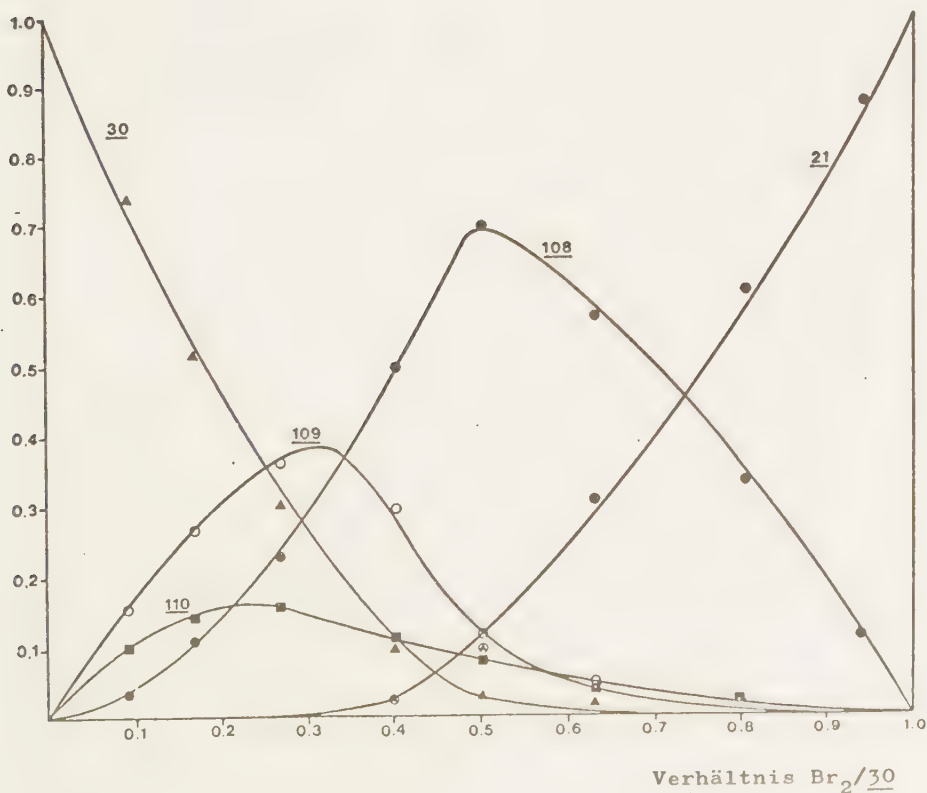
Abbildung 13:





Mit Hilfe dieser Beziehungen und den aus den ^{31}P -NMR-Spektren entnommenen Intensitäten der Signale A für P(a,b), C für P(c,e,f) und D für P(d,g) läßt sich die mengenmäßige Beteiligung der Verbindungen 30, 109 und 110 am Gleichgewicht (1) berechnen. Die mengenmäßige Verteilung der einzelnen Komponenten 21 und 108 bis 110 in den Gleichgewichten (2) und (3) läßt sich direkt aus den ^{31}P -NMR-Spektren entnehmen bzw. durch einfache Subtraktion ermitteln. In folgender Abbildung 14 sind die Ergebnisse graphisch zusammengefaßt:

Abbildung 14:

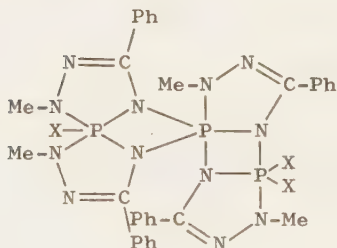


Im Gegensatz zur Umsetzung von 30 mit unterschüssigem Brom liefert die mit unterschüssigem Chlor (PCl_5) zunächst nur das Dichlor- λ^5 -triazaphosphol-Dimere 15 neben unveränderten 30. Nur sehr langsam (innerhalb 24 Stunden) wird die 108 entsprechende Chlorverbindung 112 im ^{31}P -NMR-Spektrum erkennbar. Die den Verbindungen 109 und 110 analogen Chlorderivate treten ^{31}P -NMR-spektroskopisch nicht in Erscheinung.

Die völlige Einstellung dieser Gleichgewichte läßt sich aber hier nicht erfassen, da vorher Weiterreaktionen eintreten. Dabei gruppieren sich die Verbindungen, die nebeneinander einerseits λ^3 -Phosphor und λ^5 -Phosphor, andererseits Chlor und Amidrazonreste daran gebunden enthalten, so um, daß sich die Chlorsubstituenten beim λ^3 -Phosphor, die Amidrazonreste beim λ^5 -Phosphor sammeln. Es entstehen also neben dem übriggebliebenen λ^3 -Triazaphosphol 30 Phosphortrichlorid und die polycyclische Verbindungen 113 und 114 ($\text{R}_4\text{P}_3\text{X}_3$ und $\text{R}_3\text{P}_2\text{X}$), in denen der λ^5 -Phosphor zum Spirozentrum geworden ist.

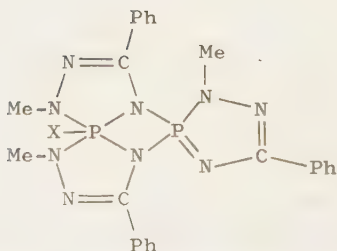
Auch im Gleichgewichtssystem mit unterschüssigem Brom beobachtet man nach 24 Stunden die entsprechenden Reaktionen.

Den Produkten sind aufgrund der NMR-Daten (siehe Tabelle 31) folgende Strukturen zuzuordnen:



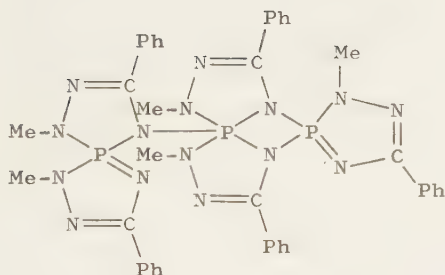
X = Cl: 113

X = Br: 114



X = Cl: 115

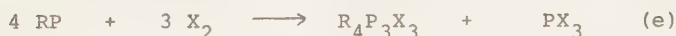
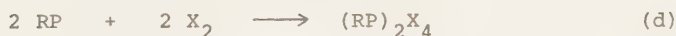
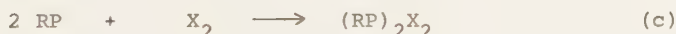
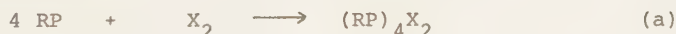
X = Br: 116



117

Das Endglied der Reihe R_5P_3 (117) konnte zwar in den Gleichgewichten nicht nachgewiesen werden, eine gezielte Synthese dieser Verbindung belegt jedoch deren Existenzfähigkeit (siehe später).

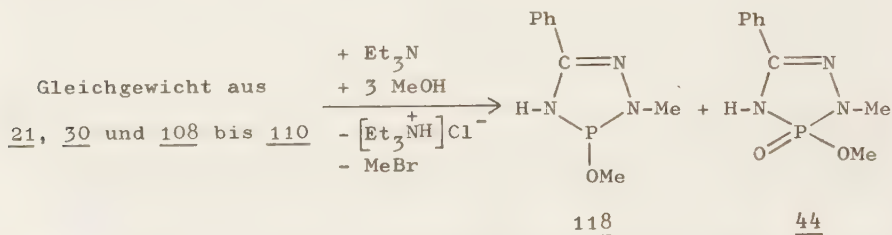
Bezogen auf die Ausgangskomponenten 30 (=RP) und Halogen wird die Entstehung aller genannten Verbindungen durch folgende Gleichungen wiedergegeben:



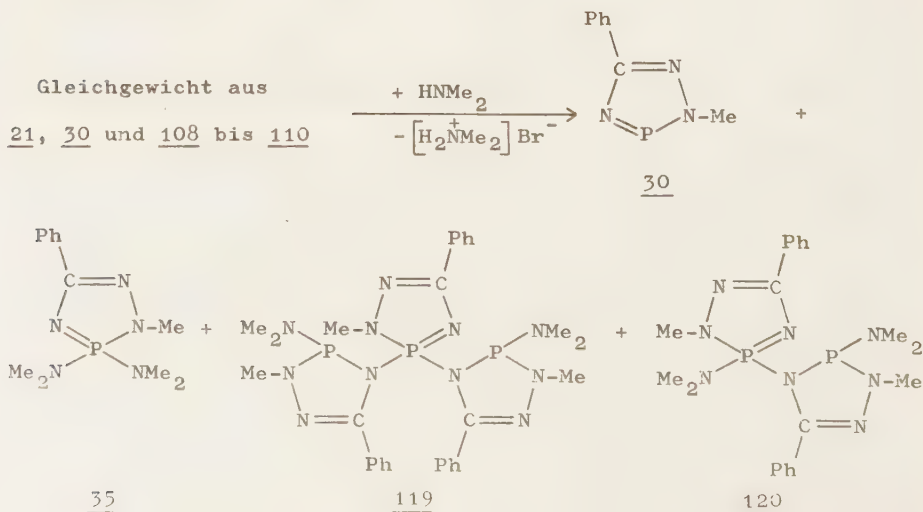
Die Produkte mit einem Triazaphosphol/Halogen-Verhältnis > 0.5

Die Isolierung der Zwischenprodukte 108 bis 110, die bei der nicht-äquimolaren Umsetzung von 30 mit Brom auftreten (siehe vorher), gelingt nicht, weil stattdessen stets die Endglieder 30 (RP) und 21 (RPBr_2) bevorzugt abgetrennt werden und sich das Gleichgewicht nachstellt. Durch Destillation wird 30 als flüchtigster Bestandteil entfernt und zurück bleibt 21 (Versuch 139). Durch Überschichten mit Pentan fällt 21 als die schwerstlösliche Verbindung aus und 30 bleibt in Lösung (Versuch 140). Deshalb wurde versucht, von diesen Zwischenprodukten isolierbare Derivate darzustellen.

Die Umsetzung eines Gemisches von 21, 30 und 108 bis 110 (Gleichgewichtseinstellung beim Verhältnis $\text{30/Br}_2 = 2:1$ siehe Abbildung 13) mit Methanol und Triethylamin als Hilfsbase in Benzol liefert nur das Methanoladdukt von 30 (Verbindung 118) und das 3-Methoxy-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphospholinoxid 44, und nicht die erwarteten Substitutionsprodukte der Verbindungen 108 bis 110 (Versuch 141)



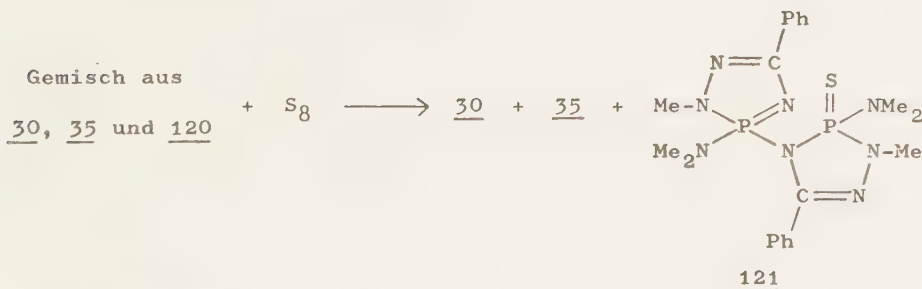
Bei dieser Umsetzung bilden sich genau die Produkte, die auch entstehen würden, falls man 30 bzw. 21 mit Methanol und Triethylamin versetzen würde (siehe Lit. 36 und Versuch 34). Es reagieren also nur die Endglieder der Oxidationsreihe und nicht die Zwischenglieder. Dieses Ergebnis läßt sich verstehen, wenn man annimmt, daß Methanol bevorzugt mit 30 oder 21 in Reaktion tritt. Außerdem muß die Gleichgewichtsneueinstellung schneller sein als die Reaktionsgeschwindigkeit von Methanol mit den Zwischenprodukten 108 bis 110. Anders sieht das Substitutionsergebnis aus, wenn man mit Dimethylamin substituiert (Versuch 142).



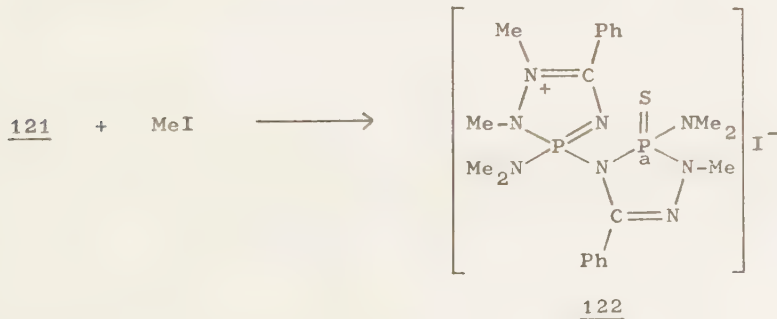
Das Gleichgewicht bleibt dabei bis auf die Beteiligung von 110 erhalten und die Bromverbindungen gehen in die entsprechenden dimethylaminosubstituierten über. Die Aminolyse der P-Br-Bindungen ist also schneller als die Gleichgewichtseinstellung.

Verrührt man das Gemisch aus 30, 35, 119 und 120 mit Acetonitril, so fällt 119 kristallin aus, ohne daß sich das Gleichgewicht nachstellt. Unterwirft man den Rückstand aus 30, 35 und 120 einer Destillation, so destilliert der gesamte Blaseninhalt über. Das Destillat erweist sich aber nur als ein Gemisch aus 30 und 35. Unter den Destillationsbedingungen ($160^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{mbar}$) disproportioniert also 120 in 30 und 35.

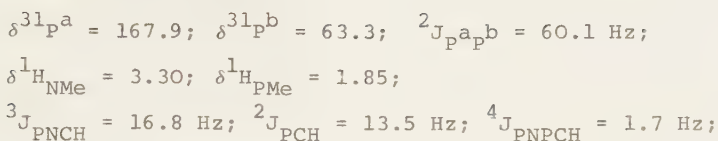
Die Mobilität des Gleichgewichts aus 30, 35 und 120 bei der durchgeführten Destillation ist offenbar an den λ^3 -Phosphor in 120 gebunden und sollte durch Schwefelung dieses Phosphors aufgehoben werden. In siedendem Benzol wird am Gemisch aus 30, 35 und 120 nur der λ^3 -Phosphor von 120 geschwefelt und man erhält 121 kristallin (Versuch 143).



Von 121 kann man erwarten, daß diese Verbindung von Methyljodid am Schwefel methyliert wird. Es zeigt sich jedoch, daß die Methylierung am N^1 -Stickstoff des 1.2.4.3 λ^5 -Triazaphosphol-Ringes stattfindet und man erhält die Verbindung 122 (Versuch 144).



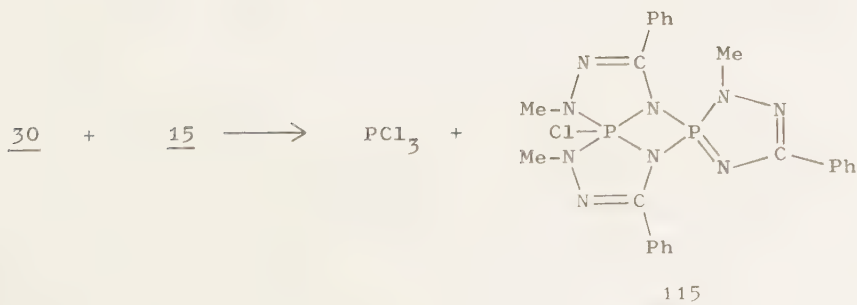
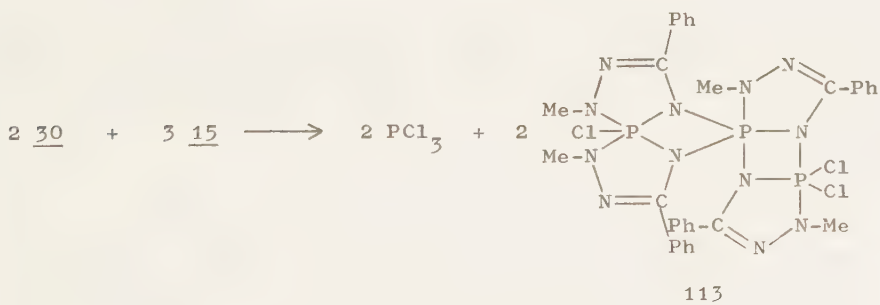
NMR-Daten von 123:



Die Spirobis(triazazaphosphol)-Derivate

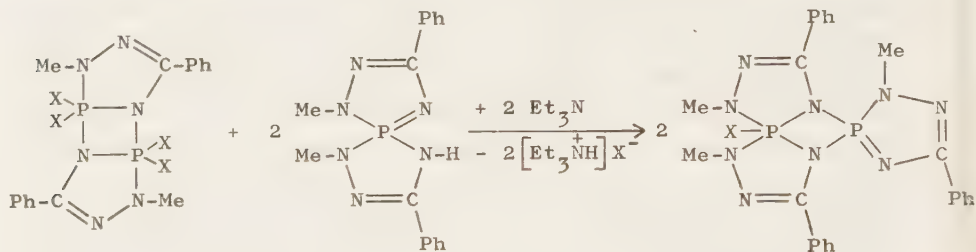
Während die Gleichungen (a) bis (c) nur einfache Additionsreaktionen beinhalten und aufgrund des mäßigen Reorganisationsaufwands reversibel sind und auf Störungen empfindlich reagieren, entstehen die in (e) bis (g) auftretenden Folgeverbindungen unter Abspaltung von PX_3 und völliger Neuordnung des Molekülgerüsts. Die Reaktion ist nicht mehr erkennbar reversibel und kann durch Entfernen des PX_3 zu den Verbindungen 113 bis 117 geführt werden.

Schmilzt man 30 mit der 1.5-molaren (Versuch 146), bzw. mit der äquimolaren Menge 15 (Versuch 147) und destilliert das entstehende Phosphortrichlorid gleichzeitig ab, so bleiben als Rückstand die polycyclischen Verbindungen 113 bzw. 115.



Sie sollten sich auch durch eine gezielte Synthese schrittweise aus dem Spiro[2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol-3.3'-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphospholin] 48 und den dimeren 3.3-Dihalogen-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphospholen 15 und 21 als Bausteine aufbauen lassen.

Setzt man 15 bzw. 21 im Molverhältnis 1:2 mit 48 und Triethylamin um, so erhält man unter Halogenwasserstoffabspaltung die Verbindungen 115 und 116 als farblose bzw. blaßgelbe Kristalle.



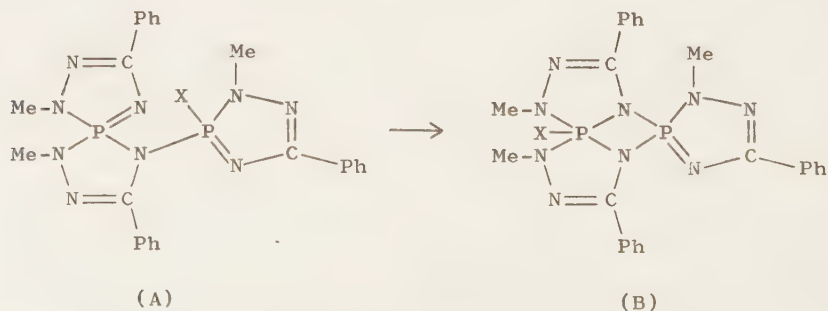
X = Cl: 15

115 (Versuch 148)

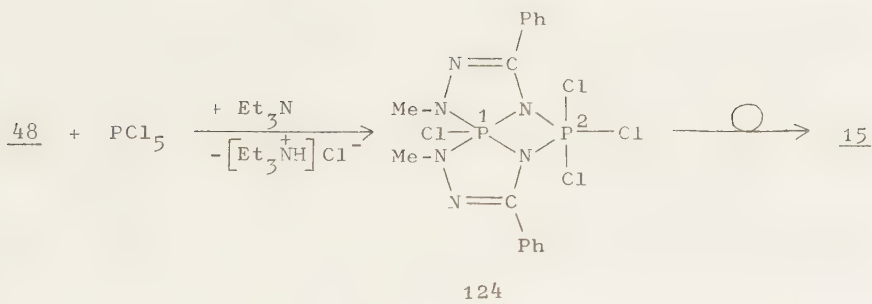
X = Br: 21

116 (Versuch 149)

Man kann diese Reaktion so verstehen, daß sich zuerst durch Kondensation eine Zwischenstufe A bildet, die sich durch Addition der P-X- an die P=N-Bindung zu B, X = Cl (115) X = Br (116) isomerisiert.



Im gleichen Sinn reagiert 48 mit Phosphorpentachlorid zu 124, das im ³¹P-NMR-Spektrum durch das beobachtete AB-System zweier pentakoor-dinierter Phosphorzentren eindeutig belegt wird. Es isomerisiert innerhalb einer Stunde zu 15.

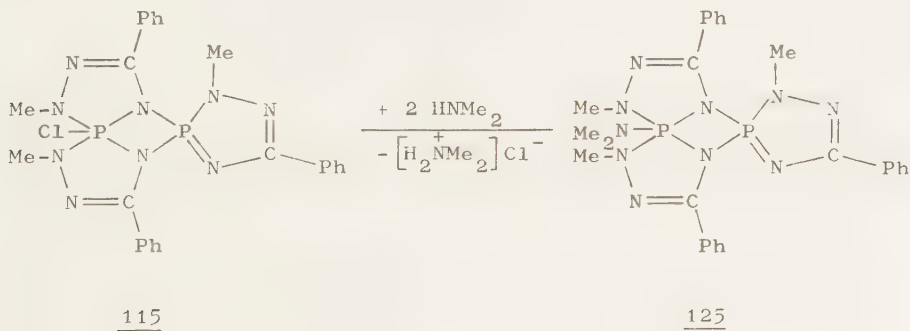


^{31}P -NMR-Daten von 124: $\delta^{31}\text{P}_{\text{P1}} = -35.7$; $\delta^{31}\text{P}_{\text{P2}} = -96.8$;

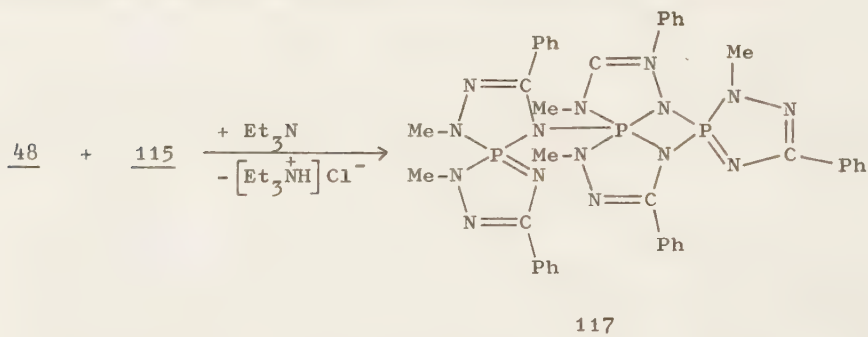
LM: CDCl_3

$^2\text{J}_{\text{P1P2}} = 170.4 \text{ Hz}$;

Halogenfunktionen lassen sich am pentakoordinierten Phosphor durch Amin leicht substituieren (siehe B.3.1). Im Fall von 115 stellt sich dabei die Frage, ob mit einem fünften Stickstoffliganden die Pentakoordination des Phosphors erhalten bleibt oder ob dann das Gleichgewicht auf seiten des oben formulierten Isomeren A liegt. Es zeigt sich jedoch, daß das polycyclische System B bei der Substitution mit Dimethylamin unverändert bleibt (Versuch 150), obwohl hier der fünfte Stickstoff nicht Teil eines Ringes ist, wie dies bei den anderen in dieser Arbeit dargestellten Phosphorpen-taamid-Derivaten der Fall ist (siehe B.3.1 und B.5).



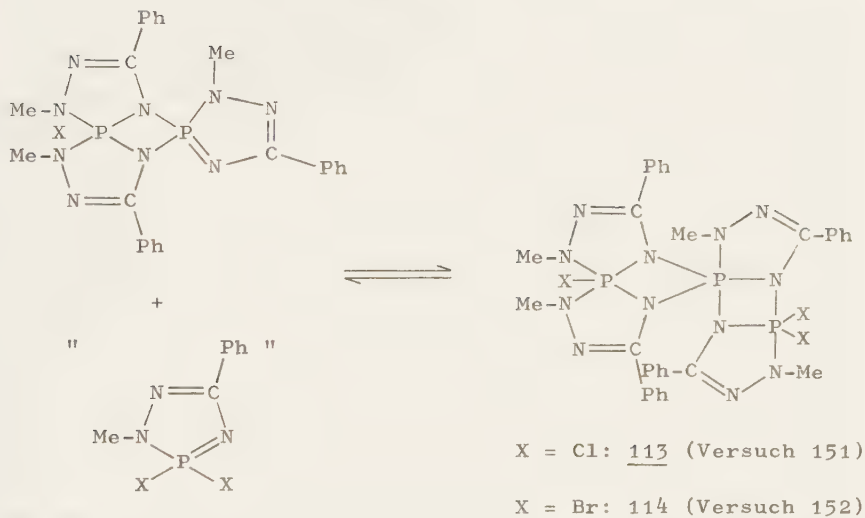
Die NMR-Daten von 125 sind in Tabelle 31 aufgeführt. Aufgrund dieses positiven Ergebnisses sollte es auch möglich sein, die Cl-Funktionen in 115 durch andere N-Funktionen zu ersetzen. 48 bot sich besonders unter dem Gesichtspunkt an, mit dem resultierenden Substitutionsprodukt R_5P_3 (117) das in den Gleichgewichten nicht beobachtete Endglied der Amidrazonsubstitution von PCl_5 zu erhalten. Die Umsetzung wurde in einem äquimolaren Ansatz im NMR-Rohr unter Zusatz von Triethylamin durchgeführt.



Dabei zeigte das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung neben den Signalen der Ausgangsverbindungen ein AMX-System, das dem Substitutionsprodukt 117 zugeordnet wurde (siehe Tabelle 31).

Auf die präparative Darstellung dieser Verbindung wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

115 und 116 besitzen jeweils noch eine Phosphazenenbindung im Molekül, die aufgrund der P-Nachbarn und des Einbaus in kleine Ringe sehr leicht eine (2+2)-Cycloaddition eingehen sollte (siehe auch B.5). Setzt man also diese Verbindungen mit den dimeren 3.3-Dihalogeno-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphospholen 15 und 21, die ebenfalls leicht über die monomere Form eine (2+2)-Cycloaddition eingehen, im Verhältnis 2:1 um, so lassen sich die polycyclischen Verbindungen 113 und 114 in sehr guten Ausbeuten darstellen:



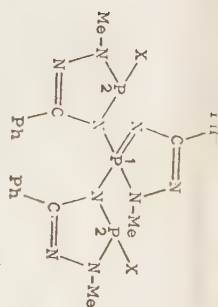
In Lösung dissoziieren die Verbindungen 113 und 114 wieder in ihre Ausgangskomponenten (0.5 molare Chloroform-Lösung, 38°C); das Gleichgewicht stellt sich innerhalb 24 Stunden ein und liegt für X = Cl zu 10% und für X = Br zu 20% auf der Seite der Ausgangskomponenten. Daß sich 113 und 114 trotzdem nahezu quantitativ darstellen lassen, liegt vermutlich daran, daß sie als schwerst-lösliche Komponente ausfallen und dann über das Gleichgewicht nach-gebildet werden.

Die NMR-Daten dieser Verbindungen sind in Tabelle 31 aufgeführt.

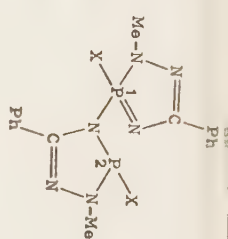
NMR-Daten

Die NMR-Daten der in diesem Abschnitt beschriebenen Verbindungen stehen mit den vorgeschlagenen Strukturen A bis D in Einklang (siehe Tabelle 31).

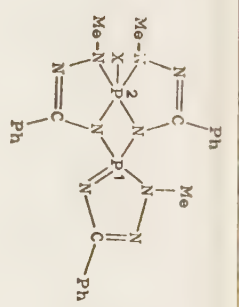
So findet man im ^{31}P -Spektrum des Verbindungstyps A das erwartete AX_2 -Spinsystem mit einem Signal im $\sigma^{4,5}$ - und einem im $\sigma^{3,3}$ -Bereich im Intensitätsverhältnis 1:2. Das ^1H -NMR-Spektrum von 119 zeigt die drei erwarteten Dubletts im Verhältnis 1:2:4. Die Zuordnung der NMe-Gruppen stimmt aufgrund dieser Intensitätsverteilung und der PH-Kopplungen überein. Das ^1H -gekoppelte ^{31}P -NMR-Spektrum von



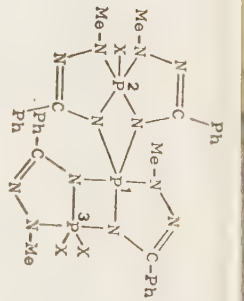
A



B



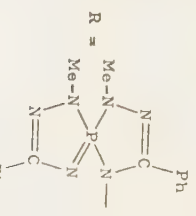
C



D

Typ

Verbdg. Typ	X	$\delta^{31}\text{P}$			J_{PP}			$\delta^1\text{H}$			J_{PH}							
		p^1	p^2	$p^3(\text{X})$	p^1p^2	$p^1p^3(\text{X})$	$p^2p^3(\text{X})$	PX	NMe ¹	NMe ²	NMe ³	$p^1\text{NMe}^1$	$p^2\text{NMe}^2$	$p^3\text{NMe}^3$	$p^2\text{X}$			
<u>109</u>	A	Br	26.4	147.9	-	44.5	-	-	a	-	-	8.1 ^b	16.3 ^b	-	-			
<u>119</u>	A	NMe ₂	38.1	99.5	-	50.5	-	-	2.42	3.46	3.04	-	7.2	12.0	-	8.1		
<u>108</u>	B	Br	11.6	151.6	-	71.9	-	-	-	a	-	-	12.2 ^b	17.3 ^b	-	-		
<u>112</u>	B	Cl	8.4	138.1	-	33.1	-	-	-	a	-	-	a	-	-	-		
<u>120</u>	B	NMe ₂	47.9	100.7	-	50.1	-	-	a	-	-	a	-	-	-	a		
<u>116^c</u>	C	Br	24.5	-50.2	-	85.5	-	-	-	3.6 ^d	3.2 ^d	-	8.6 ^d	13.0 ^d	-	-		
<u>115^c</u>	C	Cl	26.0	-34.0	-	85.0	-	-	-	3.6 ^d	3.2 ^d	-	7.7 ^d	11.2 ^d	-	-		
<u>117^d</u>	C	R	28.3	-54.1	47.8	63.8	-	26.5	a							-	-	
<u>125^d</u>	C	NMe ₂	29.8	-38.6	-	55.6	-	-	2.60	3.30	2.90	-	7.1	8.1	-	14.7		
<u>114^c</u>	D	Br	-84.2	-35.5	-106.9	106.3	129.0	20.0	-	a							-	-
<u>113^c</u>	D	Cl	-84.1	-27.3	-56.2	106.2	136.0	18.5	-	3.03	3.18	3.47	13.2	12.8	15.9	-		
			-84.7	-27.3	-57.5	104.6	142.6	20.8	-	3.15				12.4				



- a) Auf die Aufnahme des ^1H -NMR-Spektrums wurde verzichtet, da sich die zahlreichen NMe-Gruppen-Signale der am Gleichgewicht beteiligten Verbindungen überlagern und daher nicht eindeutig zugeordnet werden können.
- b) Die J_{PH} -Kopplung wurde aus dem ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum entnommen.
- c) Die Verbindungen treten als Diastereomere auf. Die erstgenannten NMR-Daten gehören zum bevorzugten Isomeren.
- d) Die möglichen Diastereomeren liefern nur ein beobachtbares Signal.

109 belegt, daß die PNCH-Kopplung in den $\lambda^3\text{P}$ -Ringen größer ist als im $\lambda^5\text{P}$ -Ring.

In den ^{31}P -NMR-Spektren des Verbindungstyps B findet man ein AX-Spinsystem mit einem Signal im $\sigma^4\lambda^5$ - und einem im $\sigma^3\lambda^3$ -Bereich im Verhältnis 1:1. Die Lage der Signale stimmen gut mit den entsprechenden des Verbindungstyps A überein. Auf die ^1H -NMR-Spektren wurde verzichtet (siehe Tab. 31, Anm. a).

Auch von Verbindungstyp C erwartet man ein AX-Spinsystem mit einem Signal im $\sigma^4\lambda^5$ - und einem im $\sigma^5\lambda^5$ -Bereich im Verhältnis 1:1, was auch beobachtet wird. Bei 117 wird das Signal des $\sigma^5\lambda^5$ -Phosphors durch den Phosphor des Restes X nochmals dublettiert (AMX).

Verbindungstyp D zeigt ein AMX-Spinsystem mit drei Signalen im $\sigma^5\lambda^5$ -Bereich im Verhältnis 1:1:1. Der zentrale Phosphor wird durch die beiden anderen in ein Doppeldublett mit vergleichbarer Kopplung aufgespalten. Er zeigt unabhängig von X die gleiche Verschiebung, die mit -85 die bisher höchste für ein Phosphorpentaamidderivat ist. Aber auch die beiden anderen Phosphorsignale sind Doppeldubletts mit je einer großen ($^2J_{\text{PP}}$)- und einer kleinen ($^4J_{\text{PP}}$)-Kopplung. Die Zuordnung des P^3 -Phosphors wurde aufgrund der vergleichbaren ^{31}P -Verschiebung von 15 bzw. 21 getroffen, die ja eine ähnliche P-Umgebung haben. Gleiches gilt für den Vergleich von P^2 in D und C.

Die Verbindungen 113 bis 117 und 125 besitzen je zwei chirale P-Atome im Molekül und können daher als Diastereomere auftreten. Bei den Verbindungen 113 bis 116 machen sie sich auch NMR-spektroskopisch bemerkbar (jede Verbindung zeigt zwei ähnliche Spinsysteme mit etwa den gleichen Verschiebungen und Kopplungen), wobei jedoch ein Isomeres jeweils bevorzugt ist. Sie treten bei 113 im Verhältnis 3:2, bei 114 im Verhältnis 2:1, bei 115 im Verhältnis 3:1 und bei 116 im Verhältnis 4:1 auf.

C Experimenteller Teil

C.1 Analysen und Spektren

Die C-, H- und N-Werte wurden durch Verbrennungsanalysen bestimmt. Schmelzpunkte wurden in zugeschmolzenen Röhrchen gemessen und sind unkorrigiert. IR-Spektren wurden als Nujol-Suspension, als KBr-Pressling oder in Chloroform-Lösung an einem Perkin-Elmer 325 Infrarot-Gitterspektrophotometer aufgenommen, die NMR-Spektren an einem Varian-A-60-, einem Varian-HR-100- oder einem Varian-FT-80-A-Gerät und die Massenspektren an einem Varian-CH-7-Massenspektrometer. Die Molmassen wurden osmometrisch in Chloroform bestimmt.

Sämtliche NMR-Spektren wurden, soweit nicht anders vermerkt, in Deuteriochloroform als Lösungsmittel vermessen. Die chemischen Verschiebungen sind auf 85%ige H_3PO_4 , CFCl_3 , $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ oder TMS als Standard bezogen und zu tiefem Feld hin positiv angegeben.

C.2 Absolutierung der Lösungsmittel

Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol, Methanol und Ethanol wurden einmal über eine Molekularsiebsäule (4 Å) getrocknet.

Pyridin wurde frisch destilliert und anschließend ebenfalls über eine Molekularsiebsäure (4 Å) getrocknet.

Diethyl-, n-Dibutylether, Pentan und Tetrahydrofuran wurden durch 24stündiges Rückflußkochen über Natrium/Benzophenon (Blaufärbung) und anschließender Destillation von Wasser und Peroxiden befreit.

Acetonitril wurde durch 24stündiges Rückflußkochen über P_2O_5 und anschließender Destillation absolutiert.

C.3 Ausgangsverbindungen

Von den käuflichen Verbindungen wurde das p-Kresol und das Phosphortrichlorid frisch destilliert, das Antimontrifluorid frisch sublimiert und das Triethylamin über Natrium/Benzophenon getrocknet, ehe sie verarbeitet wurden. Alle anderen Verbindungen wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Benz- und Acet-imidoethylester-hydrochlorid erhält man durch Anlagerung von HCl und Ethanol an Benzo- bzw. Acetonitril³⁸.

Acetamidrazon-hydrochlorid erhält man durch Umsetzung des Acetimidoethylester-hydrochlorids mit Hydrazin⁴⁸.

N¹-Methyl-benzamidrazon-hydrochlorid erhält man durch Umsetzung des Benzimidoethylester-hydrochlorids mit Methylhydrazin⁴¹.

Dithiobenzoessäure-carboxymethylester erhält man in einer Eintopfreaktion von Benzylchlorid, Natrium, Schwefel und Chloressigsäure¹⁰⁷.

N¹-Methyl-thiobenzhydrazid erhält man durch Umsetzung von Dithiobenzosäure-carboxymethylester mit Methylhydrazin¹⁰⁸.

N¹-Methyl-benzhydrazidmethylthioester-hydroiodid erhält man durch Umsetzung von N¹-Methyl-thiobenzhydrazid mit Methyljodid⁵¹.

N-Methyl-benzamid erhält man durch Umsetzung von Benzoylchlorid mit wäßrigem Methylamin¹⁰⁹.

N-Methyl-benzimidchlorid erhält man durch Umsetzung des N-Methylbenzamids mit Thionylchlorid⁴⁷.

Hydrazin (wasserfrei) erhält man durch 24stündiges Rückflußkochen von Hydrazinhydrat mit einer äquimolaren Menge Kaliumhydroxid und anschließender Destillation¹¹⁰.

N,N-Dimethyl-N'-aminoguanidin-hydroiodid erhält man durch Aminolyse des S-Methyl-N-aminothioharnstoff-hydroiodids mit wäßriger Dimethylamin-Lösung⁵².

N³-Phenyl- α -picolinsäureamidrazon erhält man durch Umsetzung des N-Phenyl- α -picolinsäurethioamids mit Hydrazinhydrat⁴².

1.2-Hydrazindicarbonsäure-dimethylester, -diethylester, -diisopropylester und -dibenzylester erhält man aus Hydrazinhydrat und den entsprechenden Chlorkohlensäureestern¹¹¹.

Tris(dimethylamino)-phosphan erhält man durch Dimethylaminolyse von Phosphortrichlorid¹¹².

Dimethylchlorphosphan wurde durch Entschwefelung von Me₂PSCl mit Triphenylphosphan gewonnen¹¹³.

Diethylamino-trimethyl-zinn erhält man durch Umsetzung von Chlor-trimethyl-zinn mit Lithiumdiethylamid¹¹⁴.

Diethyl- und Diphenyl-bromboran erhält man durch Umsetzung von Tribromboran mit Tetraethyl- bzw. Tetraphenyl-zinn¹¹⁵.

Dimethylthiophosphinsäure-chlorid und -bromid erhält man durch Umsetzung von Tetramethyl-biphosphin-disulfid mit Sulfurylchlorid bzw. Brom¹¹⁶.

Tetra-n-butyl-ammonium-bromo-pentacarbonyl-chromat und -wolframat erhält man durch Umsetzung von Chrom- bzw. Wolfram-hexacarbonyl mit Tetra-n-butyl-ammonium-bromid¹⁵⁹.

Acetonitrilpentacarbonyl-chrom und -wolfram erhält man durch Umsetzung des entsprechenden Tetra-n-butyl-ammonium-bromo-pentacarbonyl-metallats mit Silbernitrat in Acetonitril¹⁶⁰.

Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylimino-phosphan erhält man durch Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)aminodifluorphosphan mit Lithiumbis(trimethylsilyl)amid¹⁴.

Diphenyl-thiophosphinsäure-chlorid erhält man bei der Umsetzung von Diphenyl-dithio-phosphinsäure mit Chlorwasserstoff¹⁶¹.

Diphenyltrichlorphosphoran erhält man bei der Umsetzung von Diphenyldithio-phosphinsäure mit Chlorgas¹⁶².

Azodicarbonsäuredimethylester erhält man aus dem 1.2-Hydrazindicarbonsäuredimethylester durch Einwirken von rauchender Salpetersäure¹⁶³.

Phenylsulfenylchlorid erhält man aus Diphenyldisulfid durch Einleiten von Chlorgas¹⁶⁴.

Phenylselenenylchlorid erhält man bei der Umsetzung von Diphenyldiselenid mit Sulfurylchlorid¹⁶⁵.

Phenylselenenylbromid wurde bei jedem Ansatz frisch aus Diphenyldiselenid und Brom dargestellt¹⁶⁶.

4-[Chlor(methyl)phosphino]- und 4-[Chlor(phenyl)phosphino]-2.5-dimethyl-2H-1.2.3 σ^2 -diazaphosphole erhält man durch Umsetzung von 2.5-Dimethyl-2H-1.2.3 σ^2 -diazaphosphol mit Methyl- bzw. Phenyldichlorphosphan¹²¹.

4-[Chlor(methyl)thiophosphinyl]-2.5-dimethyl-2H-1.2.3 σ^2 -diazaphosphol erhält man durch Schwefelung des 4-[Chlor(methyl)phosphino]-2.5-dimethyl-2H-1.2.3 σ^2 -diazaphosphols¹²¹.

C.4 Versuche

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Die Geräte wurden vor der Verwendung bei 150°C ausgeheizt und evakuiert. Als Schutzgas dienten je nach Bedarf nachgetrocknetes "Spezialargon" oder "Stickstoff nachgereinigt" der Firma Linde.

Versuch 1 N²-Methyl-acetamidrazon-hydrochlorid (1)

In eine energisch gerührte und auf -20°C gekühlte Lösung von 46.1g (1 mol) Methylhydrazin in 500 ml absolutem Ethanol wurden innerhalb von 30 min 123.6g (1 mol) Acetimidoethylesterhydrochlorid portionsweise eingetragen. Die Temperatur darf dabei -10°C nicht übersteigen. Nach ungefähr einer Stunde wurde bei -10°C abgefrittet und der Frittenrückstand mit heißem absoluten Ethanol ausgezogen. Beim Erkalten kristallisierte 1 aus. Aus der Mutterlauge ließ sich weiteres 1 isolieren.

Fp.: 172-173°C

Ausbeute: 72.9g (59%)

	C	H	N
C ₃ H ₁₀ ClN ₃	Ber.: 29.15	8.16	34.00
123,6	Gef.: 28.38	8.27	33.01

Versuch 2 N¹-Methyl-acetamidrazon-hydrochlorid (3)

Zu einer Aufschlammung von 123.6g (1 mol) Acetomidoethylesterhydrochlorid in 400 ml trockenem Pyridin wurden unter Eiskühlung 46.1g (1 mol) Methylhydrazin zugetropft. Nach einer halben Stunde wurde die Kristallmasse abgefrittet und dreimal mit je 100 ml trockenem Ether gewaschen. Sie bestand aus den Isomeren 1 und 3 im Verhältnis 2:1.

Ausbeute: 84.0g (68%) Isomerengemisch

(3) ist in Ethanol etwas leichter löslich als das Isomere (1). Durch fraktioniertes Kristallisieren konnte 1 abgetrennt und 3 auf 95% angereichert werden.

Versuch 3 N²-Methyl-benzamidrazon-hydrochlorid (4)

In eine energisch gerührte und auf -20°C gekühlte Lösung von 46.1g (1 mol) Methylhydrazin in 500 ml absolutem Ethanol wurden innerhalb von 30 min 185.5 g (1 mol) Benzosäureimidoethylesterhydrochlorid portionsweise eingetragen. Die Temperatur darf dabei -10°C nicht übersteigen. Nach ungefähr einer Stunde wurde bei dieser Temperatur abgefrittet und der Frittenrückstand mit heißem Ethanol ausgezogen. Beim Erkalten fiel dann dabei ein Gemisch von N¹- (2) und N²-Methyl-benzamidrazon-hydrochlorid (4) im Verhältnis 4 : 1 als kristalline Masse aus. Eine Trennung oder An-

reicherung von 4 war nicht möglich.

Ausbeute: Isomerengemisch 118.7g (64%)

Versuch 4 Darstellungsversuch des N³-Methyl-benzamidrazon-hydrochlorids

Zu 13.9g (0.43 mol) Hydrazin, verdünnt mit 300 ml Ether, wurden 66.4g (0.43 mol) N-Methyl-benzimidchlorid bei -20°C langsam zugeotropft. Nach 10 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde abgefrittet. Dieser Niederschlag war jedoch nicht das erwartete N³-Methyl-benzamidrazon-hydrochlorid, sondern er bestand nur aus Hydrazin-hydrochlorid. Aus dem tiefroten Filtrat konnte das gewünschte N³-Methyl-benz-amidrazon-hydrochlorid ebenfalls nicht isoliert werden.

Vorlage des N-Methyl-benzimidchlorids und Zutropfen des Hydrazins ergab dasselbe negative Ergebnis.

Nach diesen Mißerfolgen wurde der Versuch, diese Verbindung darzustellen aufgegeben.

Versuch 5 N²-Methyl-benzamidrazon-hydroiodid (4')

Zu einer gerührten Suspension von 46.0g (0.15 mol) N¹-Methyl-benzosäurehydrazid-methylthioester-hydroiodid in 750 ml Ethanol wurde 2m wässrige Ammoniaklösung (250 ml) innerhalb von 15 Minuten zugeotropft. Unter Entwicklung von Methylmercaptan klarte die Suspension auf. Nach einer halben Stunde wurde das Lösungsmittel (EtOH/H₂O) abgezogen und das ausgefallene N²-Methylbenzamidrazon-hydroiodid (4') abgefrittet und mit Ether ausgewaschen.

Fp.: 144-148°C

Ausbeute: 19.4g (47%)

	C	H	N
C ₈ H ₁₂ IN ₃	Ber.: 34.67	4.36	15.16
277.1	Gef.: 34.45	4.40	14.59

Versuch 6 3.3.3-Trichlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphospholin (8)

6.95g (33 mmol) Phosphorpentachlorid, gelöst in 100 ml Methylenchlorid, wurden bei 0°C portionsweise mit 6.19g (33 mmol) N¹-Me-

thyl-benzamidrazon-hydrochlorid (2) versetzt. Die HCl-Entwicklung dauerte bei dieser Temperatur ungefähr 12 Stunden. Dann wurde die ausgefallene Verbindung 8 abgefrittet und mit 20 ml Acetonitril nachgewaschen.

Fp.: nicht bestimmbar, da durch HCl-Abspaltung 15 entsteht.

	C	H	N
$C_8H_9Cl_3N_3P$	Ber.: 33.77	3.19	14.72
284.5	Gef.: 33.45	3.80	14.77
Ausbeute: 7.1g (75%)			

Versuch 7 3.3-Dichlor-2.5-dimethyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphospholhydrochlorid (9)

6.95g (33 mmol) Phosphorpentachlorid, gelöst in 100 ml Methylenchlorid, wurden bei 0°C portionsweise mit 4.12g (33 mmol) N¹-Methylacetamidrazon-hydrochlorid (3) versetzt. Die HCl-Entwicklung dauerte bei dieser Temperatur ungefähr 12 Stunden. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb 9 als dickflüssiges, gelbes Öl zurück. Es wurde NMR-spektroskopisch identifiziert.

Ausbeute: 4.9g (66%)

Versuch 8 2-Methyl-3.3.5-triphenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphospholhydrochlorid (10)

Zu 9.62g (33 mmol) Trichlordiphenylphosphoran, gelöst in 100 ml Benzol, wurden bei Raumtemperatur portionsweise 6.19g (33 mmol) N¹-Methyl-benzamidrazon-hydrochlorid (2) gegeben. Unter HCl-Entwicklung wurde 12 Stunden Rückfluß gekocht. Dabei schied sich 10 als schwerere Phase ab und kristallisierte alsbald durch. Nach Auswaschen mit 30 ml Ether war (10) rein.

Fp.: 159-163°C

Ausbeute: 9.2g (75%)

	C	H	N
$C_{20}H_{19}ClN_3P$	Ber.: 65.29	5.21	11.42
367.8	Gef.: 64.78	5.17	11.22

Versuch 9 bis 12 1.2.4.3 λ^5 -Triazaphospholin-hydrochloride (11 - 14)

6.95g (33 mmol) Phosphorpentachlorid, gelöst in 100 ml Methylen-

chlorid, wurden bei Raumtemperatur portionsweise mit 9.24g (33 mmol) N²-Methylbenzamidrazon-hydroiodid (4/Versuch 9), 4.12g (33 mmol) N²-Methylacetamidrazon-hydrochlorid (1/Versuch 10), 3.65g (33 mmol) Acetamidrazon-hydrochlorid (5/Versuch 11) oder 7.67g (33 mmol) N,N-Dimethyl-N'-aminoguanidin-hydroiodid (6/Versuch 12) versetzt. Nach 12 Stunden war die Halogenwasserstoffentwicklung beendet. Die abgefritteten Niederschläge waren dann jeweils die entsprechenden 1.2.4.3λ⁵-Triazaphospholin-hydrochloride 11 bis 14.

In Tabelle 32 sind Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen der Verbindungen 11 bis 14 zusammengestellt.

Tabelle 32:

Versuch	Verb.	Ausbeute	Summenformel	Ber.:	C	H	N
			Molmasse	Gef.:			
9	<u>11</u>	10.2g(95%)	C ₈ H ₁₀ Cl ₄ N ₃ P 321.0	26.62 25.00	3.14 3.15	13.09 9.90	
10	<u>12</u>	7.9g(92%)	C ₃ H ₈ Cl ₄ N ₃ P 258.9	13.90 15.01	3.09 3.73	16.22 17.71	
11	<u>13</u>	7.7g(94%)	C ₂ H ₆ Cl ₄ N ₃ P 244.9	9.81 10.18	2.47 2.68	17.15 16.22	
12	<u>14</u>	8.1g(89%)	C ₃ H ₉ Cl ₄ N ₄ P 273.9	13.16 13.62	3.31 3.42	20.46 20.12	

Bei 320°C waren die Verbindungen 11 - 14 noch immer nicht geschmolzen, sondern nur schwach gelb gefärbt.

Die gefundenen Analysenwerte stimmten bei den Verbindungen 11-13 wegen der Ammonium- und der Dihydotetrazinium-chlorid-Beimengungen, die sich nicht entfernen ließen, verhältnismäßig schlecht mit den berechneten überein. Bei Versuch 10 wurde z.B. aus dem ¹H-NMR-Spektrum entnommen, daß nur 92.5 Mol% 12 neben 5 Mol% Ammonium- und 2.5 Mol% Dihydotetrazinium-chlorid vorliegt. Aufgrund dieser Zusammensetzung berechneten sich für C = 13.94%, für H = 3.42% und für N = 17.12%. Sie stimmten mit den gefundenen Werten bedeutend besser überein (siehe Tabelle 32).

Versuch 13 5.5.10.10-Tetrachloro-1.6-dimethyl-3.8-diphenyl
[1.3.2.4]diazadiphospheto[2.1-c:4.3-c'] bis
[1.2.4.3 λ^5]triazaphosphol (15)

9.48g (33 mmol) 3.3.3-Trichlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphospholin (8), aufgeschlämmt in 150 ml Methylenchlorid, wurden drei Stunden Rückfluß gekocht. Unter HCl-Entwicklung klarte die Aufschlammung zu einer gelben Lösung auf. Nach Abziehen des Methylenchlorids wurde der gelbe Rückstand mit 20 ml Acetonitril heiß ausdigeriert und das in Acetonitril schwerlösliche 15 abgefrittet. 15 läßt sich aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisieren.

Fp.: 200-202°C

Ausbeute: 7.6g (92%)

	C	H	N
$C_{16}H_{16}Cl_4N_6P_2$	Ber.: 38.72	3.75	16.94
496.1	Gef.: 38.59	3.84	17.01

Versuch 14 5.5.10.10-Tetrachloro-1.3.6.8-tetramethyl [1.3.2.4]
diazadiphospheto[2.1-c:4.3-c'] bis [1.2.4.3 λ^5]triazaphosphol (16)

7.42g (33 mmol) 3.3-Dichlor-2.5-dimethyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphospholhydrochlorid (9), aufgeschlämmt in 150 ml Methylenchlorid, wurden drei Stunden Rückfluß gekocht. Unter HCl-Entwicklung klarte die Aufschlammung zu einer gelben Lösung auf, in der sich dann 16 NMR-spektroskopisch nachweisen ließ. Es war jedoch nicht möglich, 16 zu isolieren.

Versuche 15 und 16 15 und 16 aus 8 und 9 durch HCl-Abspaltung mit Triethylamin

Zur Aufschlammung von 8 oder 9 in Benzol wurde die äquimolare Menge Triethylamin zugefügt. Nach drei Stunden wurde das entstandene Triethylaminhydrochlorid abgefrittet. Aus dem Filtrat ließ sich 15 isolieren (Benzol abdestillieren, Rückstand mit Acetonitril auskochen und abfritten, siehe auch Versuch 13), bzw. 16 nur NMR-spektroskopisch nachweisen (siehe auch Versuch 14).
Ausbeute an 15: 90%

Versuche 17 bis 20 Thermische Belastung der Verbindungen 11
bis 14

Die Verbindungen 11 - 14 blieben durch 24stündiges Rückflußkochen in Chloroform unverändert und spalteten kein weiteres HCl ab. Verbindung 13 wurde sogar 24 Stunden in Toluol Rückfluß gekocht, und blieb trotz dieser thermischen Belastung unverändert, wie die gemachten ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren zeigten.

Versuche 21 und 22 5.5.10.10-Tetrachloro-3.8-dimethyl-2.7-di-phenyl- bzw. 5.5.10.10-Tetrachloro-2.3.7.8-tetramethyl-[1.3.2.4]diazadiphospheto[2.1-b:4.3-b']bis[1.2.4.3 λ^5]triazaphosphole (17) und (18)

Zu 10.70g (33 mmol) 3.3.3-Trichlor-1-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphospholin-hydrochlorid (11/Versuch 21) bzw. zu 8.63g (33 mmol) 3.3.3-Trichlor-1.5-dimethyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphospholin-hydrochlorid (12/Versuch 22), jeweils aufgeschlämmt in 150 ml Benzol, wurden bei Raumtemperatur jeweils 6.73g (66 mmol) Triethylamin, verdünnt mit 50 ml Benzol, langsam zugetropft. Nach einer Stunde wurde das ausgefallene Triethylaminhydrochlorid abgefrittet. Im Filtrat ließen sich bei Versuch 21 Verbindung 17 und bei Versuch 22 Verbindung 18 NMR-spektroskopisch nachweisen. Diese Verbindungen ließen sich jedoch nicht isolieren.

Versuch 23 2-Methyl-3.3.5-triphenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol (19)

Zu 12.26g (33 mmol) 2-Methyl-3.3.5-triphenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol-hydrochlorid (10), aufgeschlämmt in 150 ml Ether, wurden bei Raumtemperatur 3.37g (33 mmol) Triethylamin, verdünnt mit 50 ml Ether, zugetropft. Das ausgefallene Triethylamin-hydrochlorid wurde abgefrittet und das Filtrat zur Trockene eingeeengt. Zurück blieb 19 als gelbes Pulver. 19 ließ sich aus Ether umkristallisieren.

Fp.: 103-106°C

Ausbeute: 9.0g (82%)

	C	H	N
$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{P}$	Ber.: 72.48	5.49	12.68
331.3	Gef.: 69.68	5.69	11.76

Versuch 24 3.3-Bis-methylamino-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-
triazaphosphol (34)

4.96g (10 mmol) dimeres 3.3-Dichlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol (15), suspendiert in 100 ml Ether, wurden bei -20°C mit 2.48g (0.1 mol) Methylamin, verdünnt mit 50 ml Ether, versetzt und 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abdekantieren des Ethers wurde der Bodenkörper zweimal mit 150 ml Benzol heiß extrahiert. Aus der auf 100 ml eingeeengten Lösung kristallisierte 34 langsam aus.

Fp.: 168-170°C

Ausbeute: 3.0g (63%)

	C	H	N
C ₁₀ H ₁₆ N ₅ P	Ber.: 50.61	6.80	29.51
237.3	Gef.: 47.10	6.84	26.38

Versuch 25 3.3-Bis-dimethylamino-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-
triazaphosphol (35)

4.96g (10 mmol) dimeres 3.3-Dichlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol (15), suspendiert in 100 ml Ether, wurden bei -20°C mit 4.51g (0.1 mol) Dimethylamin, verdünnt mit 50 ml Ether, versetzt. Nach 12-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das ausgefallene Dimethylamin-hydrochlorid abgefrittet und das Filtrat vom Ether befreit. Die zurückbleibende Verbindung 35 wurde bei 170°C Ölbadtemperatur und 10⁻⁴ mbar destilliert, wobei das Destillat alsbald durchkristallisierte.

Fp.: 59-61°C

Ausbeute: 3.9 (74%)

	C	H	N
C ₁₂ H ₂₀ N ₅ P	Ber.: 54.32	7.61	26.38
265.3	Gef.: 54.32	7.51	25.81

Versuch 26 Spiro [2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol-
3.2'-1.3-dimethyl-1.3.2λ⁵-diazaphospholidin] (36)

4.96g (10 mmol) dimeres 3.3-Dichlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol (15) wurden in 100 ml Benzol aufgeschlämmt und mit 5.29g (60 mmol) N.N'-Dimethylethylendiamin versetzt. Nach 12-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das ausgefallene N.N'-Dimethylethylendiamin-hydrochlorid abgefrittet, und das

Filtrat vom Benzol befreit. Das zurückbleibende Spiro[2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol-3.2'-1.3-dimethyl-1.3.2λ⁵-diazaphospholidin] 36 ließ sich aus Acetonitril umkristallisieren.

Fp.: 168-170°C

Ausbeute: 3.8g (72%)

	C	H	N
C ₁₂ H ₁₈ N ₅ P	Ber.: 54.74	6.89	26.60
263.3	Gef.: 55.26	6.95	26.75

Versuch 27 3.3-Bis-dimethylamino-1-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol (38)

3.21g (10 mmol) 3.3.3-Trichlor-1-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphospholin-hydrochlorid (11), suspendiert in 100 ml Ether, wurden bei -20°C mit 2.70g (60 mmol) Dimethylamin, aufgenommen in 50 ml Ether, versetzt. Nach eintägigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das ausgefallene Dimethylaminhydrochlorid abgefrittet und das Filtrat vom Ether befreit. Der zunächst flüssige Rückstand kristallisierte alsbald durch.

Fp.: 72-74°C

Ausbeute: 2.1g (79%)

	C	H	N
C ₁₂ H ₂₀ N ₅ P	Ber.: 54.32	7.61	26.38
265.3	Gef.: 55.14	7.88	25.98

Versuch 28 3.3-Bis-dimethylamino-1.5-dimethyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol (39)

Analog Versuch 27 mit 2.59g (10 mmol) 3.3.3-Trichlor-1.5-dimethyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphospholin-hydrochlorid (12). 39 ließ sich bei 158-161°C/10⁻³mbar destillieren.

Fp.: 65-67°C

Ausbeute: 1.5g (74%)

	C	H	N
C ₇ H ₁₈ N ₅ P	Ber.: 41.36	8.92	34.46
203.2	Gef.: 37.79	8.33	35.16

Versuch 29 3.3-Bis-dimethylamino-5-methyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol (40)

Analog Versuch 27 mit 2.45g (10 mmol) 3.3.3-Trichlor-5-methyl-

-1.2.4.3*λ*⁵-triazaphospholin-hydrochlorid (13). 40 ließ sich bei 80-85°C/10⁻⁵mbar destillieren.

Fp.: 60-62°C

Ausbeute: 1.4g (74%)

	C	H	N
$C_6H_{16}N_5P$	Ber.: 38.08	8.45	37.02
189.2	Gef.: 37.32	8.41	34.22

Versuch 30 Umsetzung von 35 mit Methyljodid

2.65g (10 mmol) 3.3-Bis-dimethylamino-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3*λ*⁵-triazaphosphol (35) wurden mit 1.66g (12 mmol) Methyljodid in 100 ml Benzol eine Woche bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und des überschüssigen Methyljodids erwies sich der schwachgelbe kristalline Rückstand als ein Gemisch aus dem 3.3-Bis-dimethylamino-1.2-dimethyl- (41a) und dem 3.3-Bis-dimethylamino-2.4-dimethyl-5-phenyl-1.2.4.3*λ*⁵-triazaphosphonium-iodid (41b) im Verhältnis 1:3.

Ausbeute: 4.0g (100%) Isomerengemisch

Versuch 31 5.5.10.10-Tetrapyrazolo-1.6-dimethyl-3.8-diphenyl [1.3.2.4]diazadiphospheto[2.1-c:4.3-c'] bis [1.2.4.3*λ*⁵] triazaphosphol (29)

4.96g (10 mmol) dimeres 3.3-Dichlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3*λ*⁵-triazaphosphol (15) und 2.72g (40 mmol) Pyrazol, gelöst in 100 ml Benzol, wurden mit 4.04g (40 mmol) Triethylamin versetzt und eine Stunde Rückfluß gekocht. Das ausgefallene Triethylaminhydrochlorid wurde heiß abgefrittet. Aus den auf 30 ml eingeeengten Filtrat kristallisierte alsbald 29 farblos und nadelförmig aus.

Fp.: 210-213°C

Ausbeute: 5.1g (82%)

	C	H	N
$C_{28}H_{28}N_{14}P_2$	Ber.: 54.02	4.53	31.50
622.6	Gef.: 53.38	4.66	31.15

Versuch 32 3.3-Di-p-kresoxy-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3*λ*⁵-triazaphosphol-hydrochlorid (42)

4.96g (10 mmol) dimeres 3.3-Dichlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3*λ*⁵-

triazaphosphol (15) und 4.32g (40 mmol) p-Kresol, gelöst in 100 ml Benzol, wurden 12 Stunden Rückfluß gekocht. Nach Einengen der benzolischen Lösung auf 40 ml kristallisierte 42 farblos aus.

Fp.: 65-67°C

Ausbeute: 5.0g (58%)

	C	H	N
$C_{22}H_{23}ClN_3O_2P$	Ber.: 61.75	5.42	9.82
427.9	Gef.: 60.30	5.57	10.24

Versuch 33 3.3-Di-p-kresoxy-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3.λ⁵-triazaphosphol (43)

4.28g (10 mmol) 3.3-Di-p-kresoxy-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3.λ⁵-triazaphosphol-hydrochlorid (42), aufgeschlämmt in 100 ml Benzol, wurden mit 1.0lg Triethylamin versetzt. Nach drei Stunden wurde das ausgefallene Triethylaminhydrochlorid abgefrittet und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Zurück blieb 43 als gelbes, zähflüssiges Öl. Kristallisationsversuche scheiterten.

Ausbeute: 3.9g (100%)

Versuche 34 und 35 3-Alkoxy-2-methyl-5-phenyl-λ⁵-1.2.4.3.λ⁵-triazaphospholinoxide (44 und 45)

1.08g (20 mmol) Natriummethylat in 50 ml wasserfreiem Methanol, bzw. 1.36g (20 mmol) Natriummethylat in 50 ml wasserfreiem Ethanol, wurden bei -30°C portionsweise mit 2.48g (5 mmol) dimerem 3.3-Dichlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3.λ⁵-triazaphosphol (15) versetzt. Nach zwölf Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel (MeOH, bzw. EtOH) abgezogen, der Rückstand in Benzol aufgeköcht und vom Ungelösten abdekantiert. Nach Abziehen des Benzols blieben die entsprechenden Triazaphospholinoxide 44 und 45 übrig.

Das 3-Methoxy-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3.λ⁵-triazaphospholinoxid 44 wurde nur NMR-spektroskopisch charakterisiert, jedoch nicht von geringen Verunreinigungen befreit (deshalb keine Analyse). Das 3-Ethoxy-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3.λ⁵-triazaphospholinoxid 45 wurde aus Chloroform umkristallisiert.

Analytische Daten von 45:

Fp.: 90-92°C

Ausbeute: 1.7g (71%)

	C	H	N
$C_{10}H_{14}N_3O_2P$	Ber.: 50.20	5.89	17.56
239.2	Gef.: 50.34	5.85	17.07

Versuch 36 3-p-Kresoxy-2-methyl-5-phenyl- Δ^5 -1.2.4.3 λ^5 -triazaphospholinoxid 46

3.92g (10 mmol) 3.3-Di-p-kresoxy-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol 43, gelöst in 50 ml Acetonitril, wurden portionsweise mit wasserhaltigem Acetonitril versetzt. Der sofort auftretende farblose, kristalline Niederschlag erwies sich als 46. Die Rekristallisation aus Acetonitril lieferte große Kristalle.
Fp.: 176-178°C Ausbeute: 2.5g (83%)

	C	H	N
$C_{15}H_{16}N_3O_2P$	Ber.: 59.80	5.35	13.95
301.3	Gef.: 60.31	5.50	14.09

Versuch 37 5.5.10.10-Tetrafluoro-1.6-dimethyl-3.8-diphenyl
[1.3.2.4] diazadiphospheto[2.1-c:4.3-c']bis
[1.2.4.3 λ^5]triazaphosphol (20)

4.96g (10 mmol) dimeres 3.3-Dichlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol (15) und 2.69 (15 mmol) Antimontrifluorid (ca. 10% Überschuß) wurden in 100 ml Benzol zwölf Stunden Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Benzols bei Normaldruck wurde bei 100°C Ölbadtemperatur und 10⁻³mbar das entstandene Antimontrichlorid (Sdp.283°C/760 Torr) und das überschüssige Antimontrifluorid (subl.319°C/760 Torr) abdestilliert bzw. absublimiert. Der feste Rückstand wurde in 20 ml Chloroform aufgenommen und mit Pentan bis zur beginnenden Trübung versetzt. Als bald kristallisierte 20 farblos aus.

Fp.: 183-185°C Ausbeute: 2.5g (58%)

	C	H	N
$C_{16}H_{16}F_4N_6P_2$	Ber.: 44.64	3.75	19.52
430.3	Gef.: 43.89	4.25	19.27

Versuch 38 Spiro[2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol-3.3'-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphospholin]-hydrochlorid (47)

4.96g (10 mmol) dimeres 3.3-Dichlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol (15) und 3.72g (20 mmol) N¹-Methyl-benzamidrazon-hydrochlorid 2, gelöst in 100 ml Methylenchlorid, wurden zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt (HCl-Entwicklung). Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der pulverige Rückstand in 40 ml Benzol gelöst. Aus dieser Lösung schieden sich alsbald farblose Kristalle ab, die sich als Verbindung 47 erwiesen.

Fp.: 200-212°C (ab 200°C Gasentwicklung) Ausbeute: 6.3g (87%)

	C	H	N
C ₁₆ H ₁₈ ClN ₆ P	Ber.: 53.25	5.02	23.29
360.8	Gef.: 53.45	4.91	23.21

Versuch 39 Spiro[2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol-3.3'-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphospholin] (48)

4.96g (10 mmol) dimeres 3.3-Dichlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol (15) und 3.72g (20 mmol) N¹-Methyl-benzamidrazon-hydrochlorid (2), aufgeschlämmt in 100 ml Benzol, wurden bei Raumtemperatur mit 5.05g (50 mmol) Triethylamin versetzt. Nach zwölf Stunden wurde das ausgefallene Triethylaminhydrochlorid abgefrittet und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Der gelbe, pulverige Rückstand wurde in 30 ml Acetonitril gelöst. Aus dieser Lösung kristallisierte alsbald Verbindung 48 farblos aus.

Analytische Daten, siehe Tabelle 34

Versuch 40 Spiro[2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol-3.3'-2-methyl-4.5-diphenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphospholin] (49)

4.96g (10 mmol) dimeres 3.3-Dichlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol (15) und 4.50g (20 mmol) N¹-Methyl-N³-phenyl-benzamidrazon wurden in 100 ml Benzol gelöst und mit 4.04g (40 mmol) Triethylamin versetzt. Nach zwölf Stunden wurde das ausgefallene Triethylaminhydrochlorid abgefrittet und das Filtrat

vom Lösungsmittel befreit. Zurück blieb 49 als gelbes, dickflüssiges Öl, das sich nicht kristallisieren ließ.

Versuch 41 48 aus 47 durch HCl-Abspaltung mit Triethylamin

3.61 (10 mmol) Spiro [2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol-3.3'-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphospholin]-hydrochlorid (47), aufgeschlämmt in 70 ml Benzol, wurden bei Raumtemperatur mit 1.01g (10 mmol) Triethylamin versetzt. Nach zwölf Stunden wurde das ausgefallene Triethylaminhydrochlorid abgefrittet und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Der gelbe, pulverige Rückstand wurde in 30 ml Acetonitril gelöst. Aus dieser Lösung kristallisierte alsbald Verbindung 48 farblos aus.

Analytische Daten, siehe Tabelle 34

Versuch 42 Spiro [2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol-3.3'-2-methyl-5-phenyl-4-trimethylsilyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphospholin] (50)

3.24g (10 mmol) Spiro [2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol-3.3'-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphospholin] (48) und 2.78g (10 mmol) [Bis(trimethylsilyl)] amino-N-trimethylsilylphospha(III)azen, gelöst in 100 ml Chloroform, wurden eine Woche bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen der Lösung auf 50 ml wurde mit Pentan bis zur beginnenden Trübung versetzt. Alsbald kristallisierte die Spiroverbindung 50 farblos aus.

Analytische Daten, siehe Tabelle 34

Versuche 43 bis 46 Dimere Spiro [2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol-3.2'-3-carbalkoxy-5-alkoxy-1.3.4.2 λ^5 -oxadiazaphosphole] (51) bis (54)

2.48g (5 mmol) dimeres 3.3-Dichlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol (15) und 1.48g (10 mmol) 1.2-Hydrazindicbonsäure-dimethylester, 1.76g (10 mmol) -diethylester, 2.02g (10 mmol) -diisopropylester, bzw. 2.98g (10 mmol) -dibenzylester, gelöst in 100 ml Benzol, wurden mit 2.02g (20 mmol) Triethylamin

versetzt. Nach drei Stunden wurde das ausgefallene Triethylaminhydrochlorid abgefrittet und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Die zurückbleibenden blaßgelben Feststoffe wurden jeweils in 20 ml Acetonitril aufgenommen. Aus dieser Lösung kristallisierten innerhalb einer Stunde die entsprechenden Spiroverbindungen 51 bis 54 farblos aus.

Anmerkung zur Umsetzung von 15 mit 1.2-Hydrazindicarbonsäuredimethylester (Versuch 43): Engt man das benzolische Filtrat auf 50 ml ein und läßt zwei Tage stehen, so kristallisiert 51 mit zwei Benzol/mol aus. Am Hochvakuum läßt sich das Benzol nicht entfernen. Löst man aber diese Kristalle in Chloroform auf und zieht dann das Lösungsmittel am Hochvakuum ab, so bleibt als Rückstand die benzolfreie Verbindung 51, wie am ^1H -NMR-Spektrum zu erkennen ist.

Analytische Daten, siehe Tabelle 34

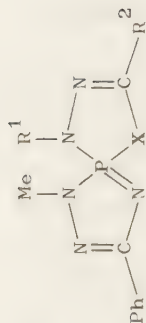
Versuch 47 Reduktion von 15 zu 30 mit Hilfe von Propandithiol (1.3)

Zu 9.92g (20 mmol) dimerem 3.3-Dichlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3⁵-triazaphosphol (15), gelöst in 250 ml Benzol, wurden unter Kühlung innerhalb einer Stunde eine Mischung von 4.32g (40 mmol) Propandithiol(1.3), 8.08g (80 mmol) Triethylamin und 50 ml Benzol zugetropft. Nach zwölf Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das ausgefallene Triethylaminhydrochlorid abgefrittet und das Filtrat bei Normaldruck vom Lösungsmittel befreit. Der ölige, gelbe Rückstand wurde bei 0.1 mbar destilliert. Von 30 bis 100°C/0.1 mbar ging zuerst das Trimethyldisulfid über. Beim Verrühren mit Ether kristallisierte das Destillat zum Trimethyldisulfid durch. Bei 108 bis 110°C/0.1 mbar destillierte dann das bekannte 2-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3³-triazaphosphol 30 über. Um diese Fraktion noch von Resten an Trimethyldisulfid zu befreien, war eine zweite Destillation notwendig.

Analytische Daten von 30, siehe Tabelle 36

Analytische Daten des Trimethyldisulfids:

Tabelle 34: Analytische Daten der Spiroverbindungen 35 bis 41



Versuch	Verbg.	X	R ¹	R ²	Ausbeute	Fp. (°C)	Summenformel Molmasse	Ber. Gef.	C	H	N
39 41	<u>48</u>	NH	Me	Ph	5.6g (86%) 3.0g (93%)	211-213	C ₁₆ H ₁₇ N ₆ ^P 324.3	59.25 59.60	5.29 5.63	25.91 25.70	
40	<u>49</u>	NPh	Me	Ph	3.8g (95%)	-	C ₂₂ H ₂₁ N ₆ ^P 400.4	keine Analyse			
42	<u>50</u>	NSiMe ₃	Me	Ph	2.7g (68%)	147-149	C ₁₉ H ₂₅ N ₆ ^{PSi} 396.5	57.53 57.12	6.35 6.59	21.19 21.34	
43 134	<u>51</u>	O	COOMe	OMe	2.4g (60%) 2.1g (52%)	221-222	C ₂₄ H ₂₈ N ₁₀ O ₈ ^{P2} 646.6+2(78.1)	53.86 54.21	5.02 5.28	17.44 17.38	
44 135	<u>52</u>	O	COOEt	OEt	2.3g (65%) 1.9g (52%)	238-239	C ₂₈ H ₃₆ N ₁₀ O ₈ ^{P2} 702.6	47.87 47.78	5.16 5.33	19.94 19.73	
45 136	<u>53</u>	O	COOiPr	OiPr	2.7g (71%) 2.1g (55%)	208-209	C ₃₂ H ₄₄ N ₁₀ O ₈ ^{P2} 758.8	50.66 50.57	5.85 6.21	18.46 18.39	
46 137	<u>54</u>	O	COOCH ₂ Ph	OCH ₂ Ph	2.8g (59%) 2.3g (48%)	195-196	C ₄₈ H ₄₄ N ₁₀ O ₈ ^{P2} 951.0	60.63 61.29	4.66 4.56	14.73 14.91	

Fp.: 70-73°C (Lit.Wert: 75°C)

	C	H	S
$C_3H_6S_2$	Ber.: 33.9	5.7	60.4
106.2	Gef.: 33.8	6.0	57.1

Versuch 48 Reduktion von 12 zu 55 mit Hilfe von Propandithiol(1.3)

Zu 25.9g (0.1 mol) 3.3.3-Trichlor-1.5-dimethyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphospholin-hydrochlorid (12), aufgeschlämmt in 500 ml Benzol, wurden unter Kühlung innerhalb einer Stunde eine Mischung von 10.8g (0.1 mol) Propandithiol(1.3) und 40.4g (0.4 mol) Triethylamin zugetropft. Nach zwölf Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das ausgefallene Triethylaminhydrochlorid abgefrittet und das Filtrat bei Normaldruck vom Lösungsmittel befreit. Aus dem öligen Rückstand ließ sich das 1.5-Dimethyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol 55, verunreinigt mit etwas Trimethylenedisulfid, bei 90 bis 95°C/13 mbar herausdestillieren. Der Rückstand bestand hauptsächlich aus Trimethylenedisulfid. Um 55 rein zu erhalten, war eine zweite Destillation notwendig.

Analytische Daten, siehe Tabelle 36

Versuch 49 Reduktion von 21 zu 30 mit Hilfe von [Bis(trimethylsilyl)amino](trimethylsilylimino)phosphan

1.69g (2.5 mmol) dimeres 3.3-Dibrom-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol (21), gelöst in 30 ml Chloroform, wurden mit 1.39g (5 mmol) [Bis(trimethylsilyl)amino](trimethylsilylimino)phosphan, gelöst in 20 ml Chloroform, bei Raumtemperatur versetzt. Nach einer Stunde wurde das Lösungsmittel abgezogen und das zurückbleibende dickflüssige, gelbe Öl NMR-spektroskopisch identifiziert. Es zeigte sich, daß 21 quantitativ zu 30 reduziert und das [Bis(trimethylsilyl)amino](trimethylsilylimino)phosphan zum bereits bekannten Dibrom- [bis(trimethylsilyl)amino] (trimethylsilylimino)phosphoran oxidiert wurde. Auf eine Trennung der bereits bekannten Verbindungen wurde verzichtet.

Versuche 50 und 51 1.3.2 λ^5 -Diazaphospheto [2.1:c]3.3-dichlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphole 32 und 59

2.48g (5 mmol) dimeres 3.3-Dichlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol (15) und 1.71g (15 mmol) Methyl- bzw. 3.57g (15 mmol) Phenylisocyanat wurden in 50 ml Chloroform fünf Stunden Rückfluß gekocht. Nach Einengen der Lösung auf ungefähr 20 ml wurde mit Pentan bis zur beginnenden Trübung versetzt. Bei -20°C fielen alsbald die gewünschten Verbindungen 32 und 59 farblos kristallin aus.

Analytische Daten, siehe Tabelle 35

Versuche 52 und 53 1.3.2 λ^5 -Diazaphospheto [2.1:c]3.3-dibrom- und 1.3.2 λ^5 -Diazaphospheto [2.1:c]3-chlor-3-thiophenoxy-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphole (33) und (60)

3.37g (5 mmol) dimeres 3.3-Dibrom-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol (21) bzw. 3.22g (10 mmol) 3-Chlor-3-thiophenoxy-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol (105) und 1.71g (15 mmol) Methylisocyanat wurden in 50 ml Chloroform fünf Stunden Rückfluß gekocht. Nach Einengen der Lösung auf ungefähr 20 ml wurde mit Pentan bis zur beginnenden Trübung versetzt. Bei -20°C kristallisierte 33 gelb und 60 farblos aus.

Analytische Daten, siehe Tabelle 35

Versuche 54 und 55 Umsetzung von 35 mit Isocyanaten

2.65g (10 mmol) 3.3-Bis-dimethylamino-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol (35) wurden mit 1.71g (15 mmol) Methyl- bzw. mit 3.57g (15 mmol) Phenylisocyanat in 50 ml Chloroform zwölf Stunden Rückfluß gekocht. Es fand keine Reaktion statt.

Versuche 56 und 57 Spiro[2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol-3.3'-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphospholin][2.1:c]1.3.2 λ^5 -diazaphosphetane 61 und 62

3.24g (10 mmol) Spiro[2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol-3.3'-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphospholin] (48) und 1.71g (15 mmol) Methyl- bzw. 3.57g (15 mmol) Phenylisocyanat wurden in 50 ml Chloroform fünf Stunden Rückfluß gekocht. Nach Einengen der Lösung auf ungefähr 20 ml wurde mit Pentan bis zur beginnenden Trübung versetzt. Bei -20°C fielen die gewünschten Verbindungen 61 und 62 farblos kristallin aus. Da diese Verbindungen das angelagerte Isocyanat wieder sehr leicht abspalten, ließ sich ohne Rückreaktion das Lösungsmittel nicht vollständig entfernen. Die gefundenen Analysenwerte weichen deshalb etwas von den berechneten ab. Berücksichtigt man aber das noch enthaltene Lösungsmittel (Menge kann aus den ¹H-NMR-Spektren entnommen werden), so herrscht wieder gute Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werten.

Analytische Daten, siehe Tabelle 35

Versuche 58 und 59 2.5-Disubstituierte 3-Chlor-1.2.4.3 λ^3 -triazaphospholine (63 und 64)

1.86g (10 mmol) N¹-Methyl-benzamidrazon-hydrochlorid (2/Versuch 58), bzw. 1.24g (10 mmol) N¹-Methyl-acetamidrazon-hydrochlorid (3/Versuch 59), und 1.37g (10 mmol) Phosphortrichlorid wurden 24 Stunden in 100 ml Benzol Rückfluß gekocht. Dabei trat heftige HCl-Entwicklung auf und die Reaktionslösung färbte sich gelb. Dann wurde vom Ungelösten abgefrittet und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Zurück blieben die 2.5-disubstituierten 3-Chlor-1.2.4.3 λ^3 -triazaphospholine (63, 64) als dickflüssige, gelbe Öle, die sich bereits als rein erwiesen.

Ausbeuten am Rohprodukt: jeweils um 90%

Versuch 60 3-Chlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphospholinhydrochlorid (65)

Zu 2.14g (10 mmol) 3-Chlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphospholin (63), gelöst in 50 ml Ether, wurden bei -20°C langsam 10 ml einmolare etherische HCl-Lösung (10 mmol HCl) zugetropft. Sofort fiel 65 quantitativ als farbloser Niederschlag aus.

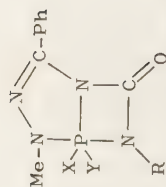


Tabelle 35: Analytische Daten der Isocyanataddukte 32, 33 und 59 bis 62

Versuch	Verbg.	X	Y	R	Ausbeute	Fp. (°C)	Summenformel Ber.		C	H	N
							Molmasse	Gef.			
50	<u>32</u>	Cl	Cl	Me	1.9g(62%)	60-62	C ₁₀ H ₁₁ Cl ₂ N ₄ OP		39.37	3.63	18.36
							305.1		39.08	3.78	18.53
51	<u>59</u>	Cl	Cl	Ph	2.5g(65%)	101-103	C ₁₅ H ₁₄ Cl ₂ N ₄ OP		48.93	3.83	15.22
							368.2		48.64	3.91	15.41
52	<u>33</u>	Br	Br	Me	2.3g(58%)	80-82	C ₁₀ H ₁₁ Br ₂ N ₄ OP		30.48	2.80	14.22
							394.0		30.18	3.02	14.34
53	<u>60</u>	Cl	SPh	Me	2.9g(77%)	100-103	C ₁₆ H ₁₆ ClN ₄ OPS		50.73	4.26	14.79
							378.8		51.23	4.30	14.82
56	<u>61</u>			Me	2.1g(55%)	105-108	C ₁₈ H ₂₀ N ₇ OP		62.29	5.00	22.11
							381.4		59.99	5.37	20.67
57	<u>62</u>			Ph	2.7g(61%)	110-112	C ₂₃ H ₂₂ N ₇ OP		59.68 ^a	4.80 ^a	21.00 ^a
							443.5		56.66	5.28	25.70
									53.54	5.41	23.60
									54.32 ^a	5.06 ^a	24.41 ^a

a) Diese Werte wurden für die entsprechenden Verbindungen plus 5% CHCl₃ berechnet (siehe Anmerkung bei Versuch 56 und 57)

Versuch 61 Thermolyse von 65

Nach zwei Stunden Rückflußkochen in Benzol spaltete das 3-Chlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphospholin-hydrochlorid (65) ein HCl/mol ab, und es bildete sich quantitativ das 3-Chlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphospholin (63) zurück.

Versuch 62 3-Chlor-1-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphospholin-hydrochlorid (66)

Während 24 Stunden Rückflußkochen von 2.77g (10 mmol) N²-Methylbenzamidrazon-hydroiodid (4'), suspendiert in einer Lösung von 1.37g (10 mmol) Phosphortrichlorid in 50 ml Benzol, entwickelte sich Halogenwasserstoff und der Bodenkörper ging in die Verbindung 66 über. Durch einstündiges Auskochen mit Acetonitril ließ sich 66 reinigen.

Ausbeute: 90%

Versuch 63 3-Chlor-1.5-dimethyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphospholin-hydrochlorid (67)

Analog Versuch 62 mit 1.24g (10 mmol) N²-Methyl-acetamidrazon-hydrochlorid (1).

Fp.: 185-188°C (unter Gasentwicklung) Ausbeute: 1.7g (90%)

	C	H	N
$C_3H_8Cl_2N_3P$	Ber. 17.51	5.28	23.11
188.0	Gef. 18.50	5.56	23.06

Versuch 64 3-Chlor-5-methyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphospholin-hydrochlorid (68)

Analog Versuch 62 mit 1.10g (10 mmol) Acetamidrazon-hydrochlorid (5).

Fp.: 151-153°C (unter Gasentwicklung) Ausbeute: 1.6g (92%)

	C	H	N
$C_2H_6Cl_2N_3P$	Ber. 13.20	4.18	25.30
174.0	Gef. 13.96	4.06	25.54

Versuch 65 - 67 Thermolyseversuche der Verbindungen 66 bis 68

Nach 24stündigem Erhitzen auf 100°C in Toluol blieben die Verbindungen 66 bis 68 unverändert, und spalteten kein HCl ab.

Versuch 68 3-Chlor-5- α -pyridyl-4-phenyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphospholinhydrochlorid (69)

2.12g (10 mmol) N³-Phenyl- α -picolinsäureamidrazon (7) und 1.37g (10 mmol) Phosphortrichlorid wurden 24 Stunden in 100 ml Benzol Rückfluß gekocht. Der dann abgefrittete gelbkristalline Niederschlag war bereits die reine Verbindung 69, die in allen inerten polaren und unpolaren Lösungsmitteln unlöslich ist.

Fp.: 144-146°C

Ausbeute: 3.0g (96%)

C₁₂H₁₁Cl₂N₄P
313.1

Ber.	46.03	3.54	17.89
Gef.	47.64	3.77	17.19

Versuche 69 und 70 Dichlorphosphino-3-chlor-5-methyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphospholine (70 und 71)

2.74g (20 mmol) Phosphortrichlorid und 1.10g (10 mmol) Acetamidrazon-hydrochlorid (5/Versuch 69), bzw. 1.24g (10 mmol) N¹-Methylacetamidrazon-hydrochlorid (3/Versuch 70), wurden 24 Stunden in 100 ml Benzol Rückfluß gekocht. Dabei trat HCl-Entwicklung auf. Im Filtrat ließen sich die entsprechenden Dichlorphosphino-3-chlor-5-methyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphospholine (70 und 71) spektroskopisch nachweisen. In Substanz konnte man diese Verbindungen nicht isolieren.

Versuch 71 Reaktion von 2 mit der doppelt äquimolaren Menge PCl₃

2.74g (20 mmol) Phosphortrichlorid und 1.86g (10 mmol) N¹-Methylbenzamidrazon-hydrochlorid (2) reagierte nach 24 Stunden Rückflußkochen in 100 ml Benzol nicht zum erwarteten Dichlorphosphino-3-chlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphospholin, sondern zum 3-Chlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphospholin (63).

Versuche 72 bis 74 1.2.4.3 λ^3 -Triazaphosphole (30, 55 und 56) aus den HCl-reicheren Verbindungen 63, 66 und 67

Zu 2.24g (10 mmol) 3-Chlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphospholin (63/Versuch 72), gelöst in 100 ml Benzol, wurden bei Raumtemperatur 1.01g (10 mmol) Triethylamin, verdünnt mit 30 ml Benzol, zugeotropft. Das ausgefallene Triethylamin-hydrochlorid wurde nach einer Stunde abgefrittet und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Die zurückbleibende Verbindung 30 wurde bei 108-110°C/0.1 mbar destilliert.

1.88g (10 mmol) 3-Chlor-1.5-dimethyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphospholin-hydrochlorid (67/Versuch 73) bzw. 2.50g (10 mmol) 3-Chlor-1-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphospholin-hydrochlorid (66/Versuch 74) wurden entsprechend Versuch 72 mit 2.02g (20 mmol) Triethylamin umgesetzt. Das 1.5-Dimethyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (55) wurde bei 91-92°C/13 mbar destilliert, das 1-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (56) bei 112-114°C/0.1 mbar.

Analytische Daten, siehe Tabelle 36

Versuch 75 Umsetzung von 67 mit der äquimolaren Menge Triethylamin

1.88g (10 mmol) 3-Chlor-1.5-dimethyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphospholin-hydrochlorid (67), aufgeschlämmt in 100 ml Benzol, wurden bei Raumtemperatur mit 1.01g (10 mmol) Triethylamin versetzt. Nach einer Stunde wurden 2.30g Niederschlag abgefrittet, aus dem mit 100 ml Chloroform 1.35g (99%) Triethylamin-hydrochlorid herausgelöst werden konnten. Zurück blieben noch 0.95g (5 mmol) unlösliche Verbindung 67. Aus dem Filtrat konnten nach Abziehen des Benzols und Destillation des Rückstandes 0.5g (4.35 mmol) 1.5-Dimethyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (55) isoliert werden. Das eigentlich erwartete 3-Chlor-1.5-dimethyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphospholin (72) konnte nicht nachgewiesen werden.



Tabelle 36: Analytische Daten der 1.5- und 2.5-disubstituierten Triazaphosphole

Versuch	Verbg.	R ¹	R ²	R ⁵	Ausbeute	Fp. °C sdp. °C/mbar	Summenformel Molmasse	Ber. Gef.	C	H	N
47					5.3g (75%)						
49					-	43-45	C ₈ H ₈ N ₃ P	54.23	4.55	23.71	
72	<u>30</u>	-	Me	Ph	1.7g (96%)	108-110/0.1	177.2	54.35	4.88	23.59	
76					8.4g (95%)						
48					3.5g (30%)						
73	<u>55</u>	Me	-	Me	1.0g (87%)	39-41	C ₃ H ₆ N ₃ P	31.32	5.26	36.51	
77					5.0g (87%)	91-92/13	115.1	30.79	5.68	36.11	
74											
78	<u>56</u>	Me	-	Ph	1.7g (96%)	72-73	C ₈ H ₈ N ₃ P	54.23	4.55	23.71	
					8.4g (95%)	112-114/0.1		53.35	4.71	23.63	

Versuche 76 bis 78 1.2.4.3 λ^3 -Triazaphosphole (30, 55 und 56)
aus Amidrazonhydrohalogeniden und Tris-(di-
methylamino)-phosphan

9.3g (50 mmol) N¹-Methylbenzamidrazon-hydrochlorid (2/Versuch 76), 6.2g (50 mmol) N²-Methylacetamidrazon-hydrochlorid (1/Versuch 77) oder 13.9g (50 mmol) N²-Methylbenzamidrazon-hydroiodid (4'/Versuch 78), aufgeschlämmt in 150 ml Benzol, wurden mit jeweils 8.2g (50 mmol) Tris-(dimethylamino)-phosphan versetzt und zwölf Stunden unter Dimethylaminentwicklung Rückfluß gekocht. Nach Abfritten des ausgefallenen Dimethylamin-hydrohalogenids wurde das Benzol abgezogen und der ölige Rückstand am Vakuum destilliert.

Analytische Daten, siehe Tabelle 36

Versuch 79 3.3'-Spirobi(4-phenyl-5- α -pyridyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphospholin) 78

2.12g (10 mmol) N³-Phenyl- α -picolinsäureamidrazon 7, gelöst in 50 ml Benzol, und 1.63g (10 mmol) Tris-(dimethylamino)-phosphan wurden eine Stunde unter Dimethylaminentwicklung Rückfluß gekocht. Dann wurden die ausgefallenen nadelförmigen, farblosen Kristalle abgefritten. Sie wurden als Verbindung 78 identifiziert.

Ausbeute: 1.8g (80%), bezogen auf eingesetztes 7

Aufgrund dieses Befundes wurden unter gleichen Bedingungen 4.24g (20 mmol) N³-Phenyl- α -picolinsäureamidrazon 7 mit 1.63g (10 mmol) [Tris-(dimethylamino)]-phosphan zur Reaktion gebracht. Es bildete sich fast quantitativ das 3.3'-Spirobi(4-phenyl-5- α -pyridyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphospholin) 78.

Fp.: 190-191°C

Ausbeute: 4.2g (93%)

	C	H	N
C ₂₄ H ₂₁ N ₈ P	Ber. 63.70	4.67	24.76
452.5	Gef. 63.29	4.34	24.46

Versuch 80 5-Dimethylamino-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (80)

Während 12 h Rückflußkochen von 23.0g (0.1 mol) N,N-Dimethyl-N'-aminoguanidinium-iodid (6), suspendiert in einer Lösung von

16.3g Tris(dimethylamino)-phosphan in 250 ml Benzol, entwickelte sich Dimethylamin und der Bodenkörper ging in Dimethylammonium-iodid über. Aus dem stark eingeeengten Filtrat fiel 80 zögernd als feinkristalliner, blaßgelber Niederschlag aus; Schmp.: 101-103°C, Ausbeute 74%. Alternativ konnte das Filtrat ganz eingedampft und der zähflüssige Rückstand bei 104-105°C/1 mbar destilliert werden. Das Destillat erstarrte zum Glas, Ausbeute 55%. Molmasse (osmometrisch in Chloroform)
0.021 M: 184, 200; 0.035 M: 227, 242
Analytische Daten, Tabelle 37

Versuch 81 Umsetzung von Acetamidrazon-hydrochlorid 5 mit Tris-(dimethylamino)-phosphan

1.10g (10 mmol) Acetamidrazonhydrochlorid (5), aufgeschlämmt in 50 ml Benzol, und 1.63g (10 mmol) Tris-(dimethylamino)-phosphan wurden unter Dimethylaminentwicklung zwölf Stunden Rückfluß gekocht. Nach Abfritten des ausgefallenen Dimethylamin-hydrochlorids wurde das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Aus dem öligen, hellbraunen Rückstand ließ sich keine definierte Verbindung herauspräparieren.

Versuch 82 5-Dimethylamino-2-trimethylsilyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (81)

1.30g (10 mmol) 5-Dimethylamino-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (80) wurden mit 1.01g (10 mmol) Triethylamin in 50 ml Benzol vorgelegt und 1.09g (10 mmol) Trimethylchlorsilan in 20 ml Benzol langsam zugetropft. Nach drei Stunden wurde das ausgefallene Triethylammoniumchlorid abgefrittet und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand destillierte bei 73-75°C/0.2 mbar als gelbes Öl. Analytische Daten, siehe Tabelle 37

Versuch 83 5-Dimethylamino-2-dimethylphosphino-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (82)

Analog Versuch 82 mit 0.97g (10 mmol) Dimethylchlorphosphan. 82 destillierte bei 57-58°C/0.5 mbar als goldgelbes, bei Raumtem-

peratur kristallisierendes Öl.

Analytische Daten, siehe Tabelle 37 (Die durchweg zu niedrigen C-, H- und N-Werte gehen offenbar auf eine Sauerstoffaufnahme der sehr oxidationsempfindlichen Verbindung zurück.)

Versuch 84 5-Dimethylamino-2-diphenylphosphino-1.2.4.3λ³-
triazaphosphol (83)

Analog Versuch 82 mit 2.21g (10 mmol) Diphenylchlorphosphan.
Das als gelbes Öl anfallende 83 konnte weder kristallisiert noch
destilliert werden, ohne eine thermische Zersetzung einzugehen
(siehe auch Versuch 99).

Analytische Daten, siehe Tabelle 37

Versuch 85 5-Dimethylamino-2-(2.5-dimethyl-1.2.3λ³-diazaphos-
phol-4-yl-methylphosphino)-1.2.4.3λ³-triazaphosphol
(84)

Analog Versuch 82 mit 1.95g (10 mmol) 2.5-Dimethyl-4-[chlor-
(methyl)phosphino]-2H-1.2.3σ²-diazaphosphol. 84 blieb als gel-
bes, nicht destillierbares Öl zurück.

Analytische Daten, siehe Tabelle 37

Versuch 86 5-Dimethylamino-2-(2.5-dimethyl-1.2.3λ³-diazaphos-
phol-4-yl-phenylphosphino)-1.2.4.3λ³-triazaphosphol
(85)

Analog Versuch 82 mit 2.57g (10 mmol) 2.5-Dimethyl-4-[chlor-
(phenyl)phosphino]-2H-1.2.3σ²-diazaphosphol. 85 blieb als gel-
bes Pulver zurück.

Analytische Daten, siehe Tabelle 37

Versuch 87 5-Dimethylamino-2-dimethylthiophosphinyl-1.2.4.3λ³-
triazaphosphol (86)

Analog Versuch 82 mit 1.29g (10 mmol) Dimethylthiophosphinsäure-
chlorid. 86 kristallisierte aus Chloroform/Pentan hellgelb aus.
Analytische Daten, siehe Tabelle 37

Versuch 88 5-Dimethylamino-2-diphenylthiophosphinyl-1.2.4.3 λ^3 -
triazaphosphol (87)

Analog Versuch 82 mit 2.52g (10 mmol) Diphenylthiophosphinsäure-chlorid. 87 kristallisierte aus Chloroform/Pentan hellgelb aus.
Analytische Daten, siehe Tabelle 37

Versuch 89 5-Dimethylamino-2-(2.5-dimethyl-1.2.3 λ^3 -diazaphosphol-4-yl-methylthiophosphinyl)-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (88)

Analog Versuch 82 mit 2.27g (10 mmol) 2.5-Dimethyl-4-[chlor-(methyl)thiophosphinyl]-2H-1.2.3 σ^2 -diazaphosphol. 88 kristallisierte aus Acetonitril gelb aus.
Analytische Daten, siehe Tabelle 37

Versuch 90 und 91 5-Dimethylamino-2-phosphino-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphole (82 und 83) aus 81

2.02g (10 mmol) 5-Dimethylamino-2-trimethylsilyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (81) und 0.97g (10 mmol) Dimethyl- bzw. 2.21g (10 mmol) Diphenylchlorphosphan wurden in 50 ml Chloroform zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und des entstandenen Trimethylchlorsilans bei Normaldruck blieben die entsprechenden 5-Dimethylamino-2-phosphino-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphole 82 und 83 als gelbe Öle zurück. Während 82 destillierbar ist, konnte 83 weder kristallisiert noch destilliert werden (siehe auch Versuch 84).

Analytische Daten, siehe Tabelle 37

Versuche 92 und 93 Umsetzungen von 81 mit Thiophosphinsäurechloriden

2.02g (10 mmol) 5-Dimethylamino-2-trimethylsilyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (81) wurden mit 1.29g (10 mmol) Dimethyl- bzw. mit 2.52g (10 mmol) Diphenylthiophosphinsäurechlorid in 100 ml Benzol drei Tage Rückfluß gekocht. Dabei fand keine Reaktion statt.

Tabelle 37: Analytische Daten der 2-substituierten 5-Dimethylamino-1.2.4.3.1³-triazaphosphole

Versuch	Verbg.	R	Ausbeute	Fp. (°C) Sdp. (°C/mbar)	Summenformel Molmasse	Ber. Gef.	C	H	N	
80	<u>80</u>	H	9.6g (74%) 7.1g (55%)	101-103 104-105/1.0	C ₃ H ₇ N ₄ ^P 130.1	27.69 27.81	5.42 5.75	43.04 42.27		
82	<u>81</u>	SiMe ₃	1.5g (74%)	- 73-75/0.2	C ₆ H ₁₅ N ₄ PSi 202.3	35.62 35.89	7.47 7.50	27.70 27.73		
83 90	<u>82</u>	PMe ₂	1.5g (79%) 1.4g (72%)	28-30 57-58/0.5	C ₅ H ₁₂ N ₄ ^P ₂ 190.1	31.58 30.12	6.36 6.09	29.47 28.65		
84 91	<u>83</u>	PPh ₂	2.9g (92%) 3.0g (95%)	- nicht dest.	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ ^P ₂ 314.2	keine Analyse				
85	<u>84</u>	PMe-R	2.7g (94%)	- nicht dest.	C ₈ H ₁₅ N ₆ ^P ₃ 288.2	33.34 32.87	5.25 5.64	29.16 28.61		
86	<u>85</u>	PPh-R	3.4g (97%)	- -	C ₁₃ H ₁₇ N ₆ ^P ₃ 350.0	44.58 45.23	4.89 5.12	23.99 23.27		
87 94	<u>86</u>	PSMe ₂	1.4g (63%) 1.8g (81%)	157-159 -	C ₅ H ₁₂ N ₄ ^P ₂ S 222.1	27.03 27.26	5.48 5.95	25.21 24.88		
88 95	<u>87</u>	PSPH ₂	2.4g (69%) 2.6g (75%)	161-163 -	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ ^P ₂ S 346.3	52.01 52.46	4.66 5.21	16.18 16.31		
89 96	<u>88</u>	PSMe-R	2.6g (81%) 2.8g (87%)	88-90 -	C ₈ H ₁₅ N ₆ ^P ₃ S 320.2	30.00 31.39	4.72 4.78	26.23 25.15		
98	<u>90</u>	SnMe ₃	2.5g (85%)	70-72 90-91/3·10 ⁻³	C ₆ H ₁₅ N ₄ ^P Sn 292.8	24.60 24.56	5.16 5.14	19.13 19.03		

Versuche 94 bis 96 Schwefelung der Verbindungen 82 bis 84

Jeweils 10 mmol der Verbindungen 82 bis 84 wurden mit 0.64g (20 mmol) Schwefel zwölf Stunden in 100 ml Benzol Rückfluß gekocht. Dabei fand nur Schwefelung am σ^3 -Phosphor statt und es entstanden quantitativ die bereits bekannten Verbindungen 86 bis 88 (siehe Versuche 87 bis 89).

Analytische Daten, siehe Tabelle 37

Versuch 97 5-Dimethylamino-3-chloro-2-dimethylthiophosphinyl- Δ^5 -1.2.4.3 λ^3 -triazaphospholin (89)

1.30g (10 mmol) 5-Dimethylamino-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (80) und 1.29g (10 mmol) Dimethylthiophosphinsäurechlorid wurden in 50 ml Benzol zwölf Stunden Rückfluß gekocht. Beim Einengen der Lösung fiel 89 farblos kristallin aus.

Fp.: 164-166 $^{\circ}$ C

Ausbeute: 2.3g (89%)

$C_5H_{13}ClN_4P_2S$
258.6

Ber.: 23.22 5.07 21.64
Gef.: 22.79 5.06 21.29

Versuch 98 5-Dimethylamino-2-trimethylstannyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (90)

1.30g (10 mmol) 5-Dimethylamino-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (80) und 2.36g (10 mmol) Diethylamino-trimethylstannan wurden in 50 ml Benzol vier Stunden Rückfluß gekocht. Der nach dem Abdestillieren von Lösungsmittel und Diethylamin verbleibende Rückstand ging bei 90-91 $^{\circ}$ C/3 $\cdot 10^{-3}$ mbar blaßgelb über.

Analytische Daten, siehe Tabelle 37

Versuch 99 Destillationsversuch von 83

Beim Versuch, 83 zu destillieren, trat bei 150 $^{\circ}$ C/10 $^{-3}$ mbar plötzlich Gasentwicklung auf (bemerkt durch Aufschäumen des Blaseninhalts und Druckabfall auf 0.5 mbar). Aufgrund dieser Beobachtung wurde 83 bei Normaldruck auf 170 $^{\circ}$ C erhitzt und das unter diesen Bedingungen entstandene Gas in einer Gasbürette aufgefangen. Die entstandene Gasmenge war äquimolar zur eingewogenen Menge

83. Das entstandene Gas wurde zwar nicht analysiert, jedoch läßt die Zusammensetzung von 83 keinen anderen Schluß zu als den, daß es Stickstoff ist.

Versuche 100 und 101 Dimere 5-Dimethylamino-2-boryl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphole 91 und 92

1.30g (10 mmol) 5-Dimethylamino-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (80) wurden mit 1.0lg (10 mmol) Triethylamin in 50 ml Benzol vorgelegt und 1.49g (10 mmol) Diethyl- bzw. 2.45g Diphenylbromboran in 20 ml Benzol langsam zugetropft. Nach drei Stunden wurde das ausgefallene Triethylammoniumbromid abgefrittet und das Filtrat eingedampft. Der schwachgelbe, pulverige Rückstand wurde mit 10 ml Acetonitril heiß ausdigeriert. Zurück blieben die farblosen, analytisch sauberen Verbindungen 91 und 92.

Versuch	Verbg.	Brücken aus	Fp. (°C)	Ausbeute	Summenformel Ber. Molmasse Gef.	C	H	N
100				1.5g(76%)	C ₁₄ H ₃₂ B ₂ N ₈ P ₂	42.53	8.12	28.35
102	<u>91</u>	BEt ₂	145-146	1.1g(56%)	396.0	38.75 ^a	8.42	28.08
101	<u>92</u>	BPh ₂	229-231	2.1g(71%)	C ₃₀ H ₃₂ B ₂ N ₈ P ₂	61.25	5.48	19.05
					588.2	60.72	5.76	18.69

a) Der Kohlenstoffwert kann bei borhaltigen Verbindungen bei Verbrennungsanalysen zu tief liegen, da sich Borcarbide bilden können.

Versuch 102 91 aus 80 und Triethylboran

Zu 0.98g (10 mmol) Triethylboran und einer Spatelspitze Pivalinsäure (als Katalysator), gelöst in 30 ml Benzol, wurden innerhalb zehn Minuten 1.30g (10 mmol) 5-Dimethylamino-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (80), gelöst in 30 ml Benzol, zugetropft. Nach zwei Stunden Rückflußkochen wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit 10 ml Acetonitril heiß ausdigeriert. Zurück blieb die saubere Verbindung 91.

Analytische Daten, siehe unter Versuch 100

Versuch 103 und 104 Komplexe aus 5-Dimethylamino-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol und 5-Dimethylamino-2-diethyl- bzw. 5-Dimethylamino-2-diphenylboryl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (93) und (94)

1.30g (10 mmol) 5-Dimethylamino-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (80) und 1.98g (10 mmol) 5-Dimethylamino-2-diethylboryl- (91) bzw. 2.94g (10 mmol) 5-Dimethylamino-2-diphenylboryl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (92) wurden in 60 ml Chloroform bei Raumtemperatur zwölf Stunden gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand jeweils mit 10 ml Acetonitril heiß ausdigeriert. Zurück blieben die gemischt verbrückten Verbindungen (Komplexe) 93 und 94 farblos kristallin.

Versuch	Verbg.	Brücken aus	Fp. (°C)	Ausbeute	Summenformel Ber.:				
					Molmasse	Gef.:	C	H	N
103	<u>93</u>	BEt ₂ /H	95-96	2.5g(76%)	C ₁₀ H ₂₃ N ₈ P ₂ 328.1	36.61 36.92	7.07 7.59	34.14 34.49	
104	<u>94</u>	BPh ₂ /H	133-134	3.3g(78%)	C ₁₈ H ₂₃ N ₈ P ₂ 424.2	50.88 51.67	5.45 5.89	26.51 25.97	

Versuche 105 bis 114 1.2.4.3 λ^3 -Triazaphosphol-3-pentacarbonylchrom, -molybdän und -wolfram (95 bis (100)

Versuche 105 bis 108 (Methode A), Thermische Darstellung von 95, 96, 98 und 99

Je 10 mmol Triazaphosphol (30 und 55) und Metallcarbonyl M(CO)₆ (M = Cr, Mo) wurden in 140 ml n-Butylether auf 140°C erhitzt bis sich etwa 220 ml CO entwickelt hatten. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch abfiltriert, im Vakuum das Lösungsmittel abdestilliert und nicht umgesetztes Metallcarbonyl absublimiert. Zurück blieben die sauberen Chrom- und Molybdänpentacarbonylkomplexe 95, 96, 98 und 99.

Analytische Daten, siehe Tabelle 38

Versuche 109 und 110 (Methode B), Darstellung von 95 und 98 durch Bestrahlung mit UV-Licht

3.54g (20 mmol) 2-Methyl-5-phenyl-(30) bzw. 2.30g (20 mmol) 1.5-Dimethyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (55) und jeweils 4.40g (20 mmol) Cr(CO)₆ wurden in 300 ml Tetrahydrofuran gelöst und in einem Photoreaktor (Quecksilberdampf-Hochdruckstrahler Hanau TQ 150, Quarztauchrohr) solange bestrahlt, bis sich etwa 450 ml CO entwickelt hatten. Nach dem Filtrieren wurde das Lösungsmittel und nicht umgesetztes Metallcarbonyl im Vakuum abgezogen. Zurück blieben die sauberen Chrompentacarbonylkomplexe 95 und 98. Analytische Daten, siehe Tabelle 38

Versuche 111 bis 114 (Methode C), Darstellung von 95, 97, 98 und über MeCNM(CO)₅ mit M = Cr, W

Je 10 mmol Triazaphosphol (30 und 55) und MeCNM(CO)₅ mit M = Cr, W wurden in 50 ml Chloroform gelöst. Nach einstündigem Rühren wurde das Lösungsmittel abgezogen. Zurück blieben die sauberen Chrom- und Wolframpentacarbonylkomplexe 95, 97, 98 und 100. Analytische Daten, siehe Tabelle 38

Versuche 115 und 116 Tetrakis(5-dimethylamino-1.2.4.3-triazaphospholo) [2.3-a,c,e,g]cyclotetra(phosphazan)-2.6-bis(pentacarbonylchrom und -wolfram) (103 und 104)

1.17g (5 mmol) Acetonitrilpentacarbonylchrom oder 1.82g (5 mmol) -wolfram und 1.30g (10 mmol) 5-Dimethylamino-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (80) in 50 ml Chloroform wurden fünf Stunden Rückfluß gekocht. Nach Einengen auf 10 ml kristallisierte 103, bzw. 104 aus. Diese Verbindungen ließen sich aus THF umkristallisieren. Zers.P. beider Verb.: um 190°C; Ausbeuten: 103: 1.7g(75%)
104: 2.4g(82%)

Versuch	Verb.	Summenformel	Ber.						
		Molmasse	Gef.	C	H	N	O	P	Cr/W
115	<u>103</u>	C ₂₂ H ₂₈ N ₁₆ O ₁₀ P ₄ Cr ₂		29.2	3.1	24.7	17.7	13.6	11.7
		906.5		29.5	3.4	24.5	18.1	11.2	10.6
116	<u>104</u>	C ₂₂ H ₂₈ N ₁₆ O ₁₀ P ₄ W ₂		22.6	2.4	19.2	13.7	10.7	31.4
		1170.2		22.6	2.5	18.9	-	-	-

Tabelle 38: Analytische Daten der Übergangsmetallpentacarbonylkomplexe 95 bis 100

Verbg.	Darstellungs- methode, Vers.	Ausbeute	Farbe	Summenformel Molmasse	Ber. Gef.	C	H	N
<u>95</u>	A, 105 B, 109 C, 111	2.3g(62%) 3.3g(45%) 2.9g(79%)	gelb	$C_{13}H_8CrN_3O_5P$ 369.2	42.28 39.98	2.18 1.98	11.38 11.32	
<u>96</u>	A, 106	2.4g(58%)	ocker	$C_{13}H_8MoN_3O_5P$ 413.2	37.79 37.99	1.95 2.15	10.17 10.18	
<u>97</u>	C, 112	3.5g(70%)	gelb	$C_{13}H_8N_3O_5PW$ 501.1	31.16 31.18	1.61 1.54	8.39 8.36	
<u>98</u>	A, 107 B, 110 C, 113	2.0g(65%) 2.3g(37%) 2.8g(91%)	gelb	$C_8H_6CrN_3O_5P$ 307.1	31.28 33.05	1.97 2.20	13.68 13.61	
<u>99</u>	A, 108	1.9g(54%)	ocker	$C_8H_6MoN_3O_5P$ 351.1	27.37 27.95	1.73 2.26	11.97 12.07	
<u>100</u>	C, 114	2.8g(64%)	gelb	$C_8H_6N_3O_5PW$ 439.0	21.89 21.89	1.38 1.51	9.57 9.41	

Ab ca. 100°C zersetzen sich die Übergangsmetallpentacarbonylkomplexe 95 bis 100

Versuche 117 und 118 Umsetzungsversuche von 103 und 104 mit Acetonitrilpentacarbonylchrom und -wolfram

2.27g (2.5 mmol) 103, bzw. 2.93g (2.5 mmol) 104 wurden mit 1.17g (5 mmol) Acetonitrilpentacarbonylchrom, bzw. -wolfram versetzt und in 50 ml Chloroform Rückfluß gekocht. Nach drei Tagen Reaktionszeit lagen die Verbindungen immer noch unverändert vor.

Versuch 119 Umsetzung von 104 mit Triphenylphosphan

1.17g (1 mmol) 104 und 0.52g (2 mmol) Triphenylphosphan wurden in 30 ml Chloroform drei Tage Rückfluß gekocht. Dabei entstand das Triphenylphosphanpentacarbonylwolfram und das 5-Dimethylamino-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (80). Der Reaktionsverlauf wurde nur NMR-spektroskopisch verfolgt.

Versuche 120 bis 122 Versuche zur Oxidation von 30 mit Diphenyl-diselenid, -disulfid und Di-t-butylperoxid

1.77g (10 mmol) 2-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (30) wurden mit 3.12g (10 mmol) Diphenyl-diselenid (Versuch 120), mit 2.18g (10 mmol) Diphenyl-disulfid (Versuch 121) oder mit 1.46g (10 mmol) Di-t-butylperoxid in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur eine Woche gerührt. Es fand keine Reaktion statt.

Versuch 123 Oxidation von 30 mit Phosphorpentachlorid zu 15

1.77g (10 mmol) 2-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (30), gelöst in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff, wurden mit 2.50g (12 mmol) Phosphorpentachlorid versetzt und bei Raumtemperatur 24 Stunden im geschlossenen Kolben gerührt. Dabei löste sich unter Gelbfärbung der Lösung das Phosphorpentachlorid vollständig auf. Nach Abziehen des Lösungsmittels und des entstandenen Phosphortrichlorids wurde der gelbe Rückstand mit 10 ml Acetonitril heiß ausdigeriert. Zurück blieb das dimere 3.3-Dichlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol (15) in fast quantitativer Ausbeute. Analytische Daten, siehe unter Versuch 13

Versuch 124 Oxidation von 30 mit Trichlormethansulphenylchlorid zu 15

1.77g (10 mmol) 2-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ³-triazaphosphol (30), gelöst in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff, wurden mit 2.23g (12 mmol) Trichlormethansulphenylchlorid versetzt und bei Raumtemperatur 24 Stunden im geschlossenen Kolben gerührt. Dabei färbte sich die Lösung gelb. Nach Abziehen des Lösungsmittels und des entstandenen Thiophosgens wurde der gelbe Rückstand mit 10 ml Acetonitril heiß ausdigeriert. Zurück blieb das dimere 3.3-Dichlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol (15) in fast quantitativer Ausbeute.

Analytische Daten, siehe unter Versuch 13

Versuch 125 Oxidation von 30 mit Brom zum 5.5.10.10-Tetrabromo-1.6-dimethyl-3.8-diphenyl[1.3.2.4]diazadiphospheto [2.1-c:4.3-c']bis [1.2.4.3λ⁵]triazaphosphol (21)

Zu 3.54g (20 mmol) 2-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ³-triazaphosphol (30), gelöst in 75 ml Tetrachlorkohlenstoff, wurden 3.20g (20 mmol) Brom, verdünnt mit 25 ml Tetrachlorkohlenstoff, langsam zuge- tropft. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abgezogen und der gelbe, kristalline Rückstand mit 20 ml Acetonitril heiß ausdigeriert. Zurück blieb das gelbe 3.3-Dibrom-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol-Dimere (21).

Fp.: 137-139°C

Ausbeute: 6.2g (92%)

	C	H	N
$C_{16}H_{16}Br_4N_6P_2$	Ber.: 28.50	2.39	12.46
673.9	Gef.: 28.44	2.73	12.32

21 läßt sich aus Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform umkristallisieren.

Versuch 126 Versuch zur Oxidation von 30 mit Iod

1.77g (10 mmol) 2-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ³-triazaphosphol (30), gelöst in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff, wurden mit 2.54g (10 mmol) Iod versetzt und drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Es fand keine Reaktion statt.

Versuch 127 Oxidation von 30 mit Phenylselenenylchlorid

354 mg (2mmol) 2-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ³-triazaphosphol 30 und 384 mg (2 mmol) Phenylselenenylchlorid wurden in einem NMR-Rohr in 2 ml Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur gelöst. Der Reaktionsablauf wurde ³¹P-NMR-spektroskopisch verfolgt. Tabelle 39 zeigt die mengenmäßige Verteilung der auftretenden Verbindungen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (Intensität des ³¹P-Signals in % der Gesamtintensität):

Tabelle 39:

Verb. Zeit	<u>30</u>	<u>15</u>	<u>112</u>	<u>28</u>	<u>27</u>
7 min	28.4	4.1	3.1	54.9	9.5
20 min	30.9	5.6	9.7	51.0	2.8
30 min	31.6	7.8	9.5	49.5	1.6
45 min	31.5	11.7	12.6	42.5	1.7
75 min	34.9	21.3	16.1	27.7	-
210 min	36.3	28.7	20.3	14.7	-
420 min	39.0	39.0	22.0	-	-

Versuch 128 Oxidation von 30 mit Phenylselenenylbromid

354 mg (2 mmol) 2-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ³-triazaphosphol 30 und 472 mg (2 mmol) Phenylselenenylbromid wurden in einem NMR-Rohr in 2 ml Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur gelöst. Das sofort aufgenommene ³¹P-NMR-Spektrum zeigte aber nur die Verbindungen 21, 30 und 108 bis 110 nebeneinander im Gleichgewicht.

Versuch 129 Oxidation von 30 mit der doppelt molaren Menge Phenylselenenylbromid zu 21

1.77g (10 mmol) 2-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ³-triazaphosphol (30), gelöst in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff, wurden mit 4.72g (20 mmol) Phenylselenenylbromid, aufgenommen in 25 ml Tetrachlorkohlenstoff, bei Raumtemperatur langsam versetzt. Nach sechs Stunden wurde das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand erwies sich als ein Gemisch

aus 3.3-Dibrom-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol-Dimer (21) und Diphenyldiselenid im Verhältnis 1:1. Mit 30 ml heißem Acetonitril konnte das Diphenyldiselenid herausgelöst werden.
Ausbeute: 2.8g (83%)

Analytische Daten, siehe unter Versuch 125

Versuch 130 Oxidation von 30 mit Phenylsulphenylchlorid zum 3-Chlor-3-thiophenoxy-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol (107)

1.77g (10 mmol) 2-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (30), gelöst in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff, wurden mit 1.45g (10 mmol) Phenylsulphenylchlorid, aufgenommen in 25 ml Tetrachlorkohlenstoff, bei Raumtemperatur langsam versetzt. Das 3-Chlor-3-thiophenoxy-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol 107 kristallisierte sofort beim Zutropfen des Oxidationsmittels aus und brauchte nur noch abgefrittet zu werden.

Fp.: 126-128°C

Ausbeute: 2.9g (90%)

	C	H	N
C ₁₄ H ₁₃ ClN ₃ PS	Ber.: 52.24	4.07	13.05
321.7	Gef.: 52.14	4.16	13.11

Versuch 131 Oxidation von 30 mit der doppelt molaren Menge Phenylsulphenylchlorid zu 15

354 mg (2 mmol) 2-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol 30 und 578 mg (4 mmol) Phenylsulphenylchlorid wurden in einem NMR-Rohr in 2 ml Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur gelöst. Das nach 24 Stunden aufgenommene ³¹P-NMR-Spektrum zeigte, daß 30 vollständig zur Verbindung 15 aufchloriert wurde. Auf eine präparative Darstellung wurde verzichtet.

Versuche 132 bis 134 Versuche zur Oxidation von 30 mit Diacetyl, Acetylendicarbonsäuredimethylester und Tetracyanoethylen

1.77g (10 mmol) 2-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (30) wurden mit 0.86g (10 mmol) Diacetyl (Versuch 132), mit 1.42g (10

mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (Versuch 133) oder mit 2.56g (20 mmol) Tetracyanoethylen in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur eine Woche gerührt. Es fand keine Reaktion statt.

Versuche 135 bis 138 Oxidation von 30 mit Azodicarbonsäureester zu den dimeren Spiro [2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol-3.2'-3-carbalkoxy-5-alkoxy-1.3.4.2 λ^5 -oxadiazaphospholen] (51) bis (54)

1.77g (10 mmol) 2-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (30) und 1.46g (10 mmol) Azodicarbonsäure-dimethylester, 1.74g (10 mmol) -diethylester, 2.02g (10 mmol) -diisopropylester oder 2.98g (10 mmol) -dibenzylester wurden in 100 ml Benzol fünfzehn Stunden Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden die zurückbleibenden schwachgelben, pulvrigen Feststoffe jeweils in 20 ml Acetonitril gelöst. Aus dieser Lösung kristallisierten innerhalb einer Stunde die entsprechenden Spiroverbindungen 51 bis 54 farblos aus.

Analytische Daten, siehe Tabelle 34

Versuche 139 und 140 Versuche zur Isolierung der Verbindungen 108 bis 110

Zu einer Lösung von 3.54g (20 mmol) 2-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (30) in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff wurden langsam 1.60g (10 mmol) Brom in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff zuge tropft. Das ^{31}P -NMR-Spektrum dieser Reaktionslösung zeigte, daß die Verbindungen 21, 30, 108, 109 und 110 nebeneinander im Gleichgewicht vorliegen.

Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der gelbe, dickflüssige Rückstand einer Destillation unterworfen. Bei 110°C/0.1 mbar destillierte als flüchtigster Bestandteil 30 ab und als Rückstand blieb 21 (Versuch 139).

Eine wie vorstehend dargestellte Lösung wurde auf 25 ml eingengt und mit 50 ml Pentan versetzt. Sofort kristallisierte Verbindung 21 aus. In der überstehenden Lösung war nur noch Verbindung 30 nachzuweisen (Versuch 140).

Versuch 141 Umsetzung einer Lösung der Verbindungen 21, 30
und 108 bis 110 mit Methanol

1.77g (10 mmol) 2-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (30) und 3.37g (5 mmol) dimeres 3.3-Dibrom-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol (21) wurden in 40 ml Benzol gelöst. Das ^{31}P -NMR-Spektrum dieser Reaktionslösung zeigte, daß auch hier die Verbindungen 21, 30 und 108 bis 110 nebeneinander im Gleichgewicht vorliegen.

Nach Zugabe von 2.22g (11 mmol) Triethylamin wurde die Reaktionslösung mit 0.64g (20 mmol) Methanol, in 20 ml Benzol versetzt. Die dunkelgelbe Reaktionslösung erwärmte sich leicht und hellte auf. Nach Abfritten des ausgefallenen Triethylaminhydrochlorids ließen sich im Filtrat nur die bereits bekannten Verbindungen 44 und 118 im Verhältnis 1:1 nachweisen. Auf eine Trennung wurde verzichtet.

Versuch 142 3.3-Bis-(3-dimethylamino-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphospholin-4-yl)-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol (119)

Eine analog Versuch 141 dargestellte Lösung wurde bei Raumtemperatur tropfenweise mit 1.80g (40 mmol) Dimethylamin in Ether versetzt. Nach Abfritten des ausgefallenen Dimethylaminhydrobromids wurde das Lösungsmittel abgezogen. Das zurückbleibende gelbe, dickflüssige Öl wurde in 10 ml Acetonitril aufgenommen. Bei -20°C kristallisierte die Verbindung 119 farblos aus.

Ausbeute: 0.9g (29%, bezogen auf eingesetztes 30; das entspricht einer quantitativen Ausbeute bezogen auf die im Gleichgewicht befindliche Menge an 109, vgl. Abbildung 14)

Fp.: $196-197^\circ\text{C}$

	C	H	N
$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_{11}\text{P}_3$	Ber. 54.25	5.86	24.85
619.8	Gef. 54.55	6.11	24.63

Nach Abfritten der Verbindung 119 waren im Filtrat noch die Verbindungen 30, 35 und 120 enthalten. Nach Abziehen des Acetonitrils wurde deshalb der ölige Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen, wobei bei 160°C Ölbadtemperatur und 10^{-2} mbar der gesamte

Blaseninhalt überdestillierte. Das Destillat bestand jedoch nur aus den Verbindungen 30 und 35, während 120 nicht nachweisbar war.

Versuch 143 3-Dimethylamino-3-(3-dimethylamino-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphospholinsulfid-4-yl)-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol (121)

Eine analog Versuch 141 dargestellte Lösung wurde bei Raumtemperatur tropfenweise mit 1.80g (40 mmol) Dimethylamin in Ether versetzt. Nach Abfrühen des ausgefallenen Dimethylaminhydrobromids wurde das Filtrat mit 0.32g (10 mmol) Schwefel versetzt und zwei Tage Rückfluß gekocht. Nach Einengen der benzolischen Lösung auf 5 ml wurde der nicht umgesetzte Schwefel abgefrüht und das Filtrat mit 10 ml Acetonitril verrührt. Alsbald kristallisierte 121 farblos aus.

Ausbeute: 1.6g (34%, bezogen auf eingesetztes 30; das entspricht einer 50%igen Ausbeute bezogen auf die im Gleichgewicht befindliche Menge an 108, vgl. Abbildung 14)

Fp.: 188-190°C

	C	H	N
C ₂₀ H ₂₈ N ₈ P ₂ S	Ber. 50.62	5.95	23.62
474.5	Gef. 50.87	5.84	23.82

Versuch 144 3-Dimethylamino-3-(3-dimethylamino-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphospholinsulfid-4-yl)-1.2-dimethyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphospholium-iodid (122)

1.42g (3 mmol) 3-Dimethylamino-3-(3-dimethylamino-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphospholinsulfid-4-yl)-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol (121) und 0.43g (3 mmol) Methyljodid wurden in 40 ml Benzol vier Tage Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde wie vorstehend eingedampft, der Rückstand mit Acetonitril verrührt und nicht umgesetztes 121 abgefrüht. Das erhaltene Filtrat wurde vollständig vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in 20 ml Ether aufgenommen. Alsbald kristallisierte 122 hellbraun aus. Durch Digerieren mit heißem Benzol konnte Verbindung 122 in Form von hellgelben Kristallen rein erhalten werden.

Fp.: 108-110°C

Ausbeute: 1.1g (59%)

	C	H	N
$C_{21}H_{31}IN_8P_2S$	Ber. 40.92	5.07	18.18
616.4	Gef. 41.02	4.98	17.36

Versuch 145 3-Brom-2-methyl-4-dimethylthiophosphinyl-5-phenyl-1.2.4.3 ³-triazaphospholin (123)

1.77g (10 mmol) 2-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3 ³-triazaphosphol (30) und 1.73g (10 mmol) Dimethylthiophosphinsäurebromid wurden in 40 ml Tetrachlorkohlenstoff eine Woche Rückfluß gekocht. Dabei zeigte sich NMR-spektroskopisch, daß 123 neben 30 und dem Dimethylthiophosphinsäurebromid im Verhältnis 2:1:1 vorlag. Nach Abziehen des Lösungsmittel wurde der ölige Rückstand einer Destillation unterworfen. Dabei destillierte als flüchtigste Verbindung das Dimethylthiophosphinsäurebromid bei 90°C/13 mbar ab und als Rückstand blieb 30.

Versuch 146 und 151 10.10.10'-Trichlor-9'.10'-dihydro-1.1'.6.9'-tetramethyl-3.3'.7'.8-tetraphenylspiro [1H.6H-[1.3.2λ⁵.4λ⁵]diazadiphospheto[2.1-c:4.3-c'] bis [1.2.4.3λ⁵]triazaphosphol-5.5'-[1H][1.3.2λ⁵.4λ⁵]diazadiphospheto[2.1-c:2.3-c'] bis [1.2.4.3λ⁵]triazaphosphol (113)

2.98g (6 mmol) dimeres 3.3-Dichlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol (15) und 0.71g (4 mmol) 2-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ³-triazaphosphol (30) wurden bei 150°C geschmolzen. Das im Laufe der Reaktion freiwerdende Phosphortrichlorid wurde ständig abdestilliert. Nach drei Stunden Reaktionszeit hatte sich die berechnete Menge Phosphortrichlorid (0.55g, 4 mmol) entwickelt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die gelbe, glasige Schmelze in 5 ml Chloroform aufgenommen und mit 20 ml Acetonitril versetzt. Als bald kristallisierte 113 farblos aus (Versuch 146).

Ausbeute: 1.5g (48%)

2.48g (5 mmol) dimeres 3.3-Dichlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol (15) und 5.36g (10 mmol) 115 wurden in 100 ml Benzol eine Stunde Rückfluß gekocht. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit 15 ml Acetonitril bei 40°C digeriert. Zurück blieb 113 als farblose, feinkristalline Verbindung (Versuch 151).

Fp.: 137-139°C

Ausbeute 7.3g (93%)

	C	H	N
$C_{32}H_{32}Cl_3N_{12}P_3$	Ber. 49.02	4.11	21.44
784.0	Gef. 48.76	4.37	21.08

Versuche 147 und 148 10-Chlor-9.10-dihydro-1.2'.9-trimethyl-3.5'.7-triphenylspiro [$1H-[1.3.2\lambda^5.4\lambda^5]$ diazadiphospheto[2.1-c:2.3-c'] bis [$1.2.4.3\lambda^5$] triazaphosphol-5.3'-[$2H$][$1.2.4.3\lambda^5$] triazaphosphol (115)

2.48g (5 mmol) dimeres 3.3-Dichlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol (15) und 0.88g (5 mmol) 2-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol (30) wurden bei 150°C geschmolzen. Das im Laufe der Reaktion freiwerdende Phosphortrichlorid wurde ständig abdestilliert. Nach drei Stunden Reaktionszeit hatte sich die berechnete Menge Phosphortrichlorid (0.69g, 5 mmol) entwickelt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die gelbe, glasige Schmelze in 5 ml Chloroform aufgenommen und mit 10 ml Acetonitril versetzt. Als bald kristallisierte 115 farblos auf (Versuch 147).

Ausbeute: 1.7g (63%)

2.48g (5 mmol) dimeres 3.3-Dichlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol (15) und 3.24g (10 mmol) Spiro 2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol-3.3'-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphospholin (48) wurden in 50 ml Benzol zum Rückfluß erhitzt und mit 1.0lg (10 mmol) Triethylamin versetzt. Nach einer Stunde wurde das ausgefallene Triethylaminhydrochlorid abgefrittet und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Der gelbe Rückstand wurde mit 10 ml Acetonitril digeriert. Zurück blieb 115 als feinkristalline, farblose Verbindung (Versuch 148).

Fp.: 170-172°C

Ausbeute: 4.3g (80%)

	C	H	N
$C_{24}H_{24}ClN_9P_2$	Ber. 53.82	4.53	23.54
535.9	Gef. 53.67	4.55	23.53

Versuch 149 10-Brom-9.10-dihydro-1.2'.9-trimethyl-3.5'.7-triphenylspiro [$1H-[1.3.2\lambda^5.4\lambda^5]$ diazadiphospheto[2.1-c:2.3-c'] bis [$1.2.4.3\lambda^5$] triazaphosphol-5.3'-[$2H$][$1.2.4.3\lambda^5$] triazaphosphol (116)

3.37g (5 mmol) dimeres 3.3-Dibrom-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol (21) und 3.24g (10 mmol) Spiro 2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol-3.3'-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphospholin (48) wurden in 50 ml Benzol zum Rückfluß erhitzt und mit 1.01g (10 mmol) Triethylamin versetzt. Nach einer Stunde wurde das ausgefallene Triethylaminhydrobromid abgefrittet und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Der gelbe Rückstand wurde mit 10 ml Acetonitril digeriert. Zurück blieb 116 als feinkristalline blaßgelbe Verbindung.

Fp.: 174-176°C

Ausbeute: 4.5g (78%)

	C	H	N
C ₂₄ H ₂₄ BrN ₉ P ₂	Ber. 49.67	4.17	21.72
580.4	Gef. 49.38	4.11	21.56

Versuch 150 10-Dimethylamin-9.10-dihydro-1.2'.9-trimethyl-3.5'.7-triphenylspiro [1H-[1.3.2 λ^5 .4 λ^5] diazadiphospheto [2.1-c:2.3-c'] bis[1.2.4.3 λ^5] triazaphosphol-5.3'-[2H][1.2.4.3 λ^5] triazaphosphol (125)

2.68g (5 mmol) 115 wurden in 100 ml Benzol gelöst und mit 0.50g (11 mmol) Dimethylamin in Ether versetzt. Nach Abfritten des ausgefallenen Dimethylaminhydrochlorids wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit 10 ml Acetonitril digeriert. Zurück blieb 125 als feinkristalline, farblose Verbindung.

Fp.: 185-188°C

Ausbeute: 2.2g (81%)

	C	H	N
C ₂₆ H ₃₀ N ₁₀ P ₂	Ber. 57.35	5.55	25.73
544.5	Gef. 57.55	5.60	25.12

Versuch 151 siehe bei Versuch 146

Versuch 152 10.10.10'-Tribrom-9'.10'-dihydro-1.1'.6.9'-tetramethyl-3.3'.7'.8-tetraphenylspiro [1H.6H-[1.3.2 λ^5 .4 λ^5] diazadiphospheto [2.1-c:4.3-c'] bis[1.2.4.3 λ^5] triazaphosphol-5.5'-[1H][1.3.2 λ^5 .4 λ^5] diazadiphospheto [2.1-c:2.3-c'] bis[1.2.4.3 λ^5] triazaphosphol (114)

3.37g (5 mmol) dimeres 3.3-Dibrom-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol (21) und 5.80g (10 mmol) 116 wurden in 100 ml Ben-

zol eine Stunde Rückfluß gekocht. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit 15 ml Acetonitril bei 40°C digeriert. Zurück blieb 114 als gelbe, feinkristalline Verbindung.

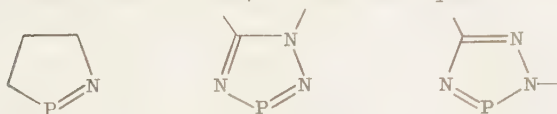
Fp.: 132-135°C

Ausbeute: 8.7g (95%)

	C	H	N
$C_{32}H_{32}Br_3N_{12}P_3$	Ber. 41.89	3.87	18.32
917.6	Gef. 41.45	3.79	17.77

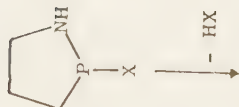
D Zusammenfassung

Amidrazone kondensieren sowohl mit PCl_3 wie auch mit PCl_5 zum 1.2.4.3-Triazaphospholring. Die resultierenden λ^3 - und λ^5 -Triazaphosphole lassen sich durch Oxidation und Reduktion ineinander überführen. Beide können an der Phosphazenenbindung eine Selbstaddition eingehen, die λ^5 -Triazaphosphole zu Dimeren, die λ^3 -Triazaphosphole zu Tetrameren. Jedoch ist die *Reaktionsneigung* bei λ^5 -Triazaphospholen viel größer, bei λ^3 -Triazaphospholen viel kleiner als für acyclische λ^5 - bzw. λ^3 -Phosphazene. Aus λ^3 - und λ^5 -Triazaphospholen zusammen entstehen Systeme, in denen Triazaphosphole mit drei- und fünfwertigem Phosphor miteinander verknüpft sind. Durch Disproportionierung gehen sie in oligocyclische Systeme mit nur fünfwertigem Phosphor über. Diese können auch gezielt aus dem Spirobis(triazaphosphol) aufgebaut werden, das bei der 2:1-Umsetzung von Amidrazon und PCl_5 entsteht. In groben Zügen werden die Triazaphosphole also durch folgendes Schema beschrieben, in dem das Symbol

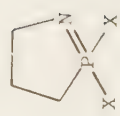
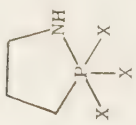


für 1H- oder 2H-Triazaphosphole steht.

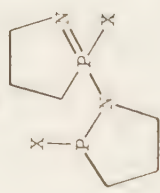
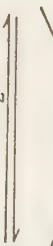
P(III)-Derivate



Amidrazon

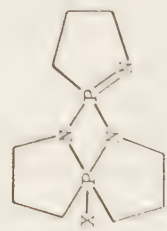
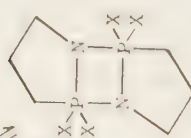


$+ X_2$



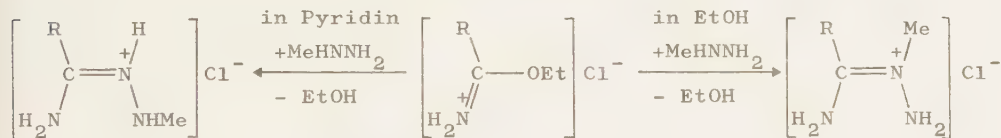
PX_3

P(V)-Derivate



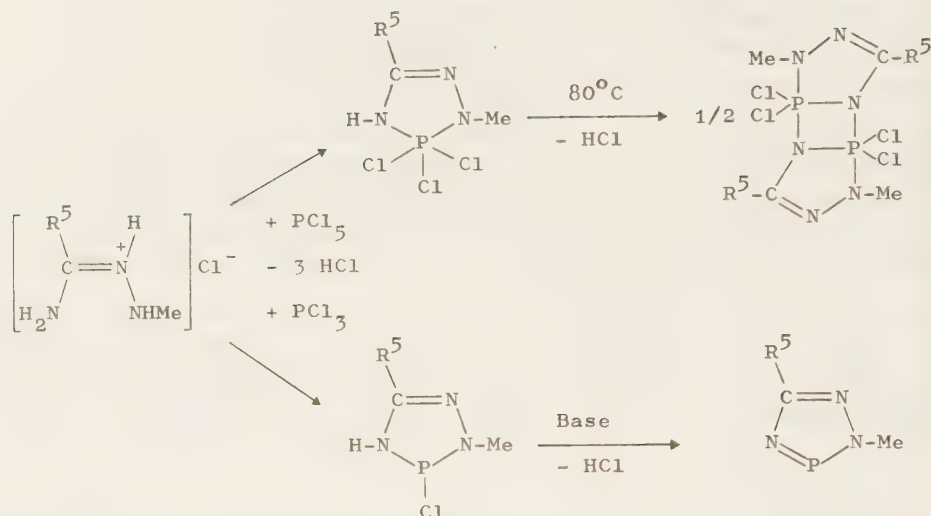
Das Bild ist einerseits auf die wesentlichen Verbindungstypen beschränkt, andererseits sind natürlich nicht in jedem Fall alle darin auftretenden Typen verwirklicht. Im einzelnen lassen sich die wichtigsten Ergebnisse folgendermaßen zusammenfassen:

1. Bei der Umsetzung von Iminoether-hydrochloriden mit Methylhydrazin hängt die Bildung von N¹- oder N²-Methyl-amidrazonhydrochloriden vom Lösungsmittel ab. Aufgrund dieses Befundes werden die ersten N²-monosubstituierten Amidrazonhydrochloride dargestellt.



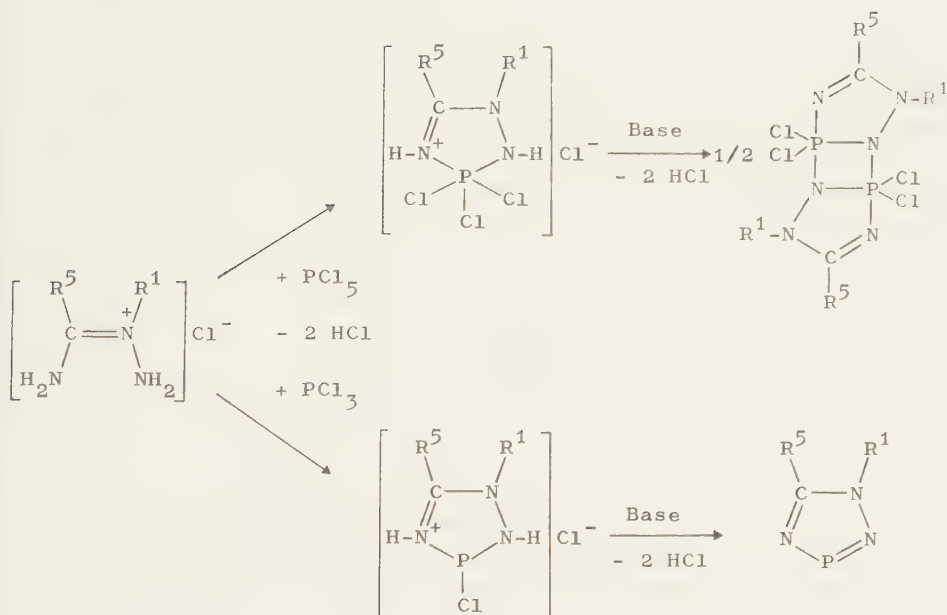
2. N¹-, N²- und N³-monosubstituierte wie auch N-unsubstituierte Amidrazonhydrochloride cyclokondensieren mit PCl₅ bzw. PCl₃ unter Abspaltung von 4 HCl zu 1.2.4.3λ⁵- bzw. λ³-Triazaphospholen, wobei die λ⁵-Verbindungen dimer, die λ³-Verbindungen aber monomer vorliegen. Die für die Kondensation nötigen Bedingungen hängen stark von den eingesetzten Amidrazonhydrochloriden ab.

N¹-Methylamidrazonhydrochloride spalten mit PCl₅ bzw. PCl₃ bereits bei Raumtemperatur 3 HCl ab und bilden primär 1.2.4.3λ⁵- bzw. λ³-Triazaphospholine. Um noch das vierte HCl abzuspalten, genügt bei den λ⁵-Verbindungen Rückflußkochen in Benzol, bei den λ³-Verbindungen wird dazu eine Base benötigt.



Mit $R^5 = Ph$ lassen sich alle angeschriebenen Cyclokondensationsprodukte isolieren. Mit $R^5 = Me$ gelingt nur noch die Isolierung der 1.2.4.3λ⁵- bzw. λ³-Triazaphospholine und der NMR-spektroskopische Nachweis des dimeren 1.2.4.3λ⁵-Triazaphosphols.

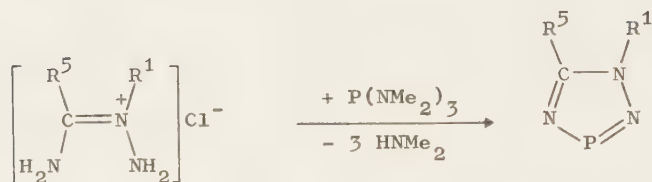
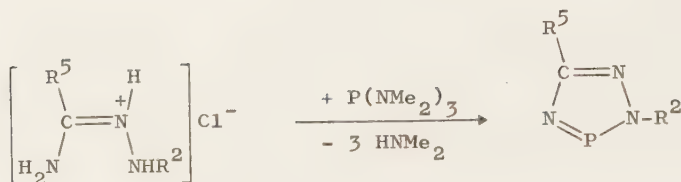
Im Gegensatz dazu spalten N²- und N³-monosubstituierte wie auch N-unsubstituierte Amidrazonhydrochloride mit PCl_5 bzw. PCl_3 unter Rückflußkochen nur 2 HCl ab und liefern primär 1.2.4.3λ⁵- bzw. λ³-Triazaphospholin-hydrochloride, die erst mit Hilfe einer Base in die 1.2.4.3λ⁵- bzw. λ³-Triazaphosphole übergehen.



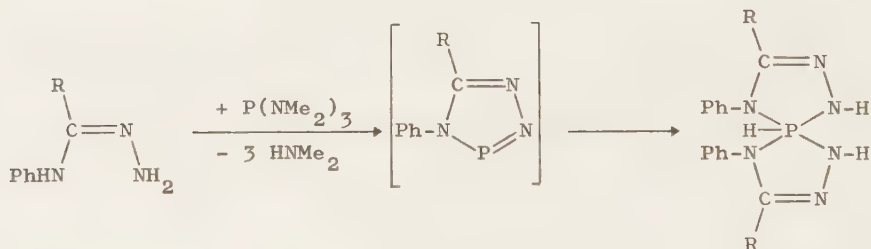
Mit $R^5 = Ph, Me$ und $R^1 = Me$ lassen sich alle angeschriebenen Cyclocondensationsprodukte bis auf die dimeren 1,2,4,3λ⁵-Triazaphosphole, die sich nur NMR-spektroskopisch nachweisen lassen, isolieren. Mit $R^5 = Me$ und $R^1 = H$ gelingt nur noch die Isolierung der 1,2,4,3λ⁵- bzw. λ³-Triazaphospholinhydrochloride. Mit $R^5 = NMe_2$ und $R^1 = H$ führt die Cyclocondensation mit PCl_5 nur zum isolierbaren 1,2,4,3λ⁵-Triazaphospholin-hydrochlorid. Die PCl_3 -Umsetzung wurde hier nicht versucht.

3. N¹-, N²- und N³-monosubstituierte sowie auch N-unsubstituierte Amidrazonhydrohalogenide cyclocondensieren mit $P(NMe_2)_3$ unter Me_2NH -Abspaltung, jedoch hängt das Reaktionsergebnis von der Stellung und der Art der Amidrazonsubstituenten ab.

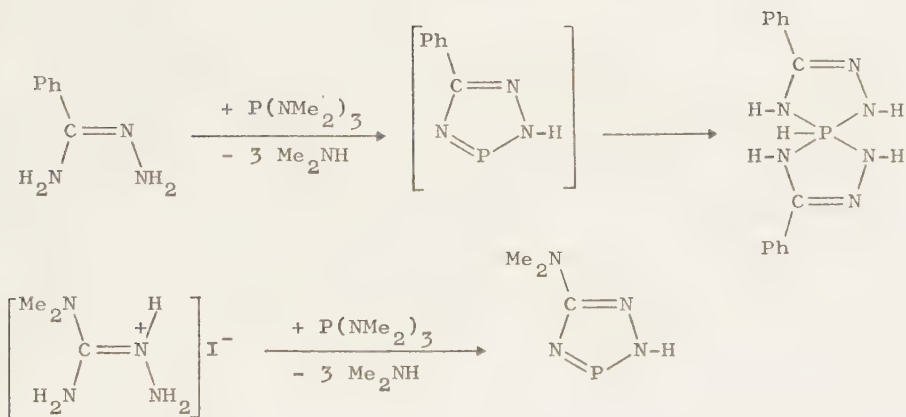
N¹- und N²-monosubstituierte Amidrazonhydrohalogenide liefern 1,2,4,3λ³-Triazaphosphole.



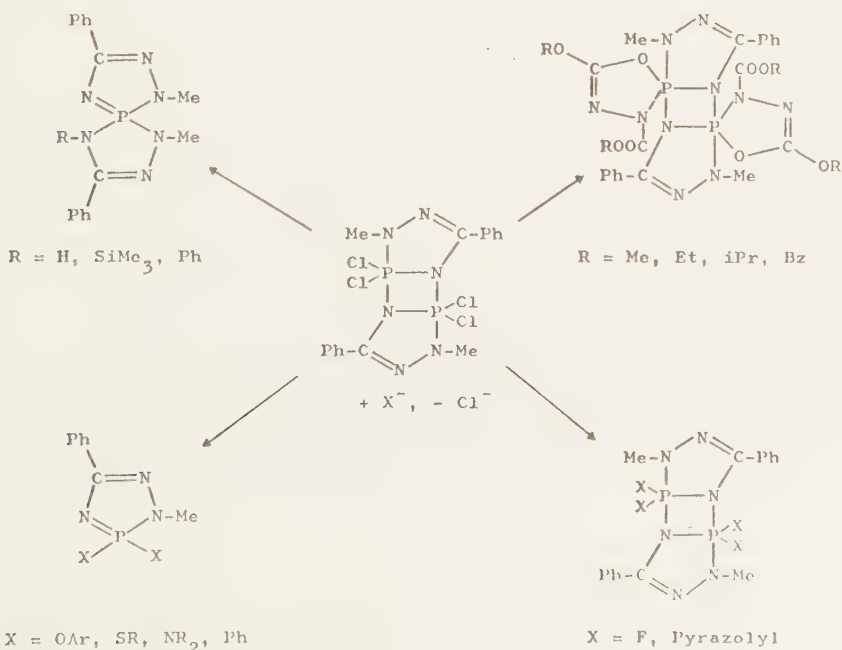
Im Fall des N³-Phenyl- α -picolinsäureamidrazons reagiert das hier als Primärprodukt angenommene λ^3 -Triazaphosphol sofort mit weiterem Amidrazon zum isolierbaren Spirobis(1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol), R = α -Pyridyl



Zum gleichen Ergebnis führt das N-unsubstituierte Benzamidrazon, während mit Me₂N als kohlenstoffgebundenen Rest das 5-Dimethyl-amino-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol erhalten wird. Dieses ist der erste Vertreter, der die Untersuchung von Substitutionsreaktionen am 1.2.4.3 λ^3 -Triazaphospholring ermöglicht (vgl. Punkte 7 und 8).

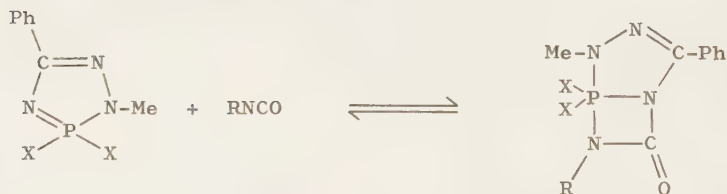


4. Im 3.3-Dichlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3λ⁵-triazaphosphol-Dimeren lassen sich die Chloratome durch andere Substituenten X ersetzen, ohne daß der Triazaphospholring Schaden nimmt. Je nach dem Elektronenakzeptor- oder -donorvermögen von X liegen die Produkte monomer oder dimer vor. Spezialfälle stellen die spirocyclischen Produkte mit einem zweiten Mol Amidrazon oder Hydrazindicarbonester dar. Jene (mit einem PN₄-Zentrum) sind monomer, diese (mit einem PN₃O-Zentrum) dimer.



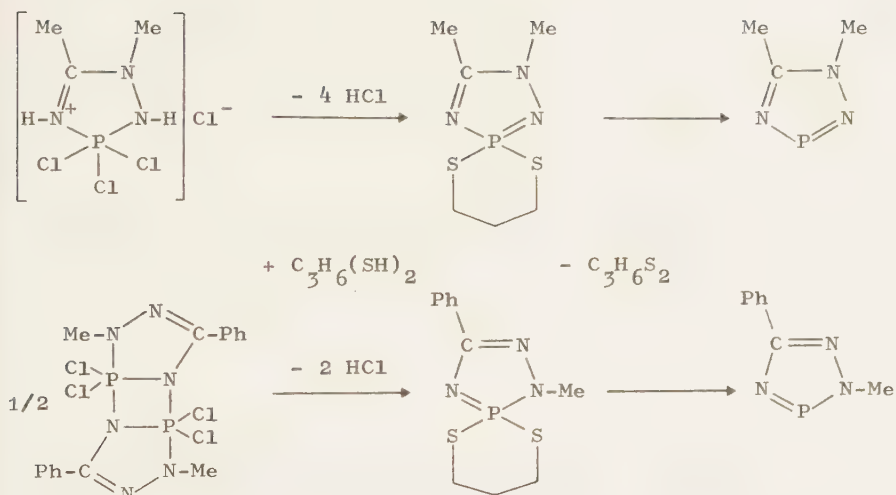
Fügt man noch die übrigen, durch direkte Synthese oder durch oxidative Addition (Punkt 9) gewonnenen λ^5 -Triazaphosphole hinzu, so ergibt sich die oben aufgeführte Verteilung. Die Grenze wird durch die Chlor-thiophenoxy-Verbindung markiert, in dessen Lösung Monomer und Dimer in vergleichbaren Konzentrationen nebeneinander vorliegen.

5. Für das Vorliegen einer minimalen Gleichgewichtskonzentration an Monomeren auch in den Fällen, die NMR-spektroskopisch nur das Dimere erkennen lassen, spricht die (2+2)-Cycloaddition von Isoncyanaten.

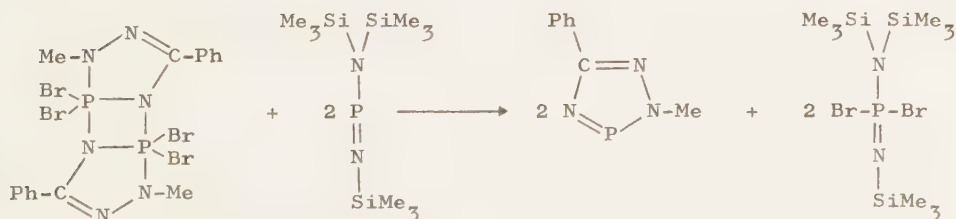


Das Additions-gleichgewicht liegt dabei stärker rechts als das Dimerisierungs-gleichgewicht, so daß auch das Chlor-thiophenoxy-triazaphosphol noch vollständig, das monomere Spirobis(triazaphosphol) noch im Rahmen eines erkennbaren Gleichgewichts, das Bis-(dimethylamino)-triazaphosphol aber nicht mehr abreagiert.

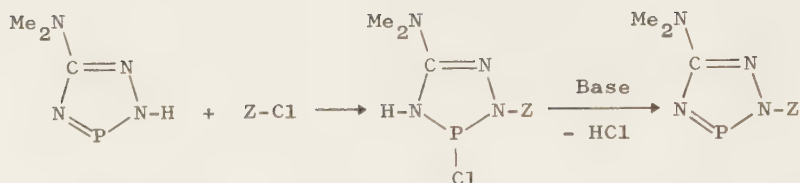
6. Am Beispiel des 3.3.3-Trichlor-1.5-dimethyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphospholin-hydrochlorids und des 3.3-Dichlor-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3 λ^5 -triazaphosphol-Dimeren läßt sich die Reduktion zum entsprechenden λ^3 -Triazaphosphol mit Hilfe von Propandithiol(1.3) über die Stufen der Substitution und reduktiven Eliminierung aufzeigen.



Das entsprechende Dibrom-Dimere läßt sich auch mit einem Amino-
iminophosphan reduzieren. Die Reaktion erlaubt damit cyclische
und acyclische λ^3 -Phosphazene bezüglich ihrer Oxidierbarkeit zu
vergleichen.



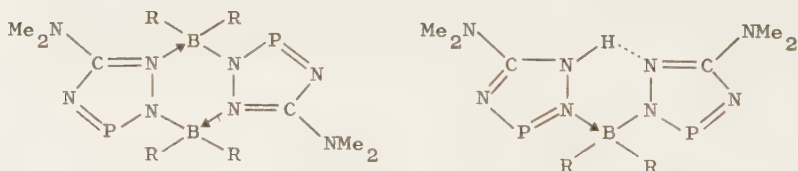
7. Alle Substitutionen am 5-Dimethylamino-1.2.4.3 λ^3 -triazaphos-
phol führen zu 2-substituierten Derivaten. Daß sie über eine pri-
märe 1.2-Addition ablaufen, wird durch das in einem Fall iso-
lierte Addukt wahrscheinlich ($\text{Z} = \text{PSMe}_2$).



Z = BEt₂, BPh₂, SiMe₃, PMe₂, PSMe₂, PPh₂, PPh₂, PMeR, PSMeR und

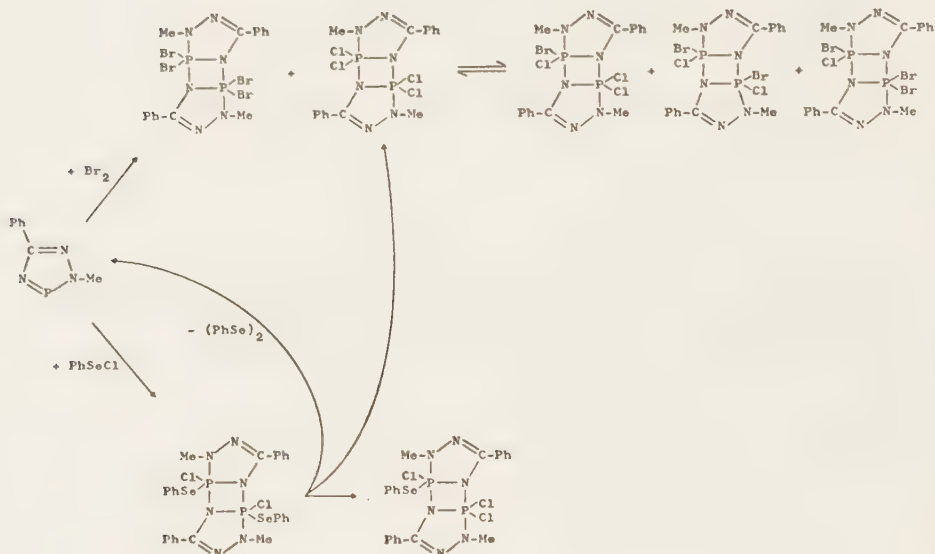
PPhR mit R = 4-(2.5-dimethyl-1.2.3λ³-diazaphosphol)

Die 2-Boryl-5-dimethylamino-1.2.4.3λ³-triazaphosphole bilden (wie die Borylpyrazole) über Borbrücken Dimere und 1:1-Verbindungen mit dem zugrundeliegenden unsubstituierten Triazaphosphol.



8. Obschon der Phosphor in den λ³-Triazaphospholen nicht basisch ist und mit Elektrophilen wie Schwefel nicht reagiert, vermag er doch in Metallhexacarbonylen ein CO zu ersetzen.

9. Mit der äquimolaren Menge Brom entsteht aus dem 2-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3.λ³-Triazaphosphol das 3.3-Dibrom-2-methyl-5-phenyl-1.2.4.3.λ⁵-triazaphosphol-Dimere. Dieses geht mit der entsprechenden Chlorverbindung einen (nahezu statistischen) Halogenaustausch ein.

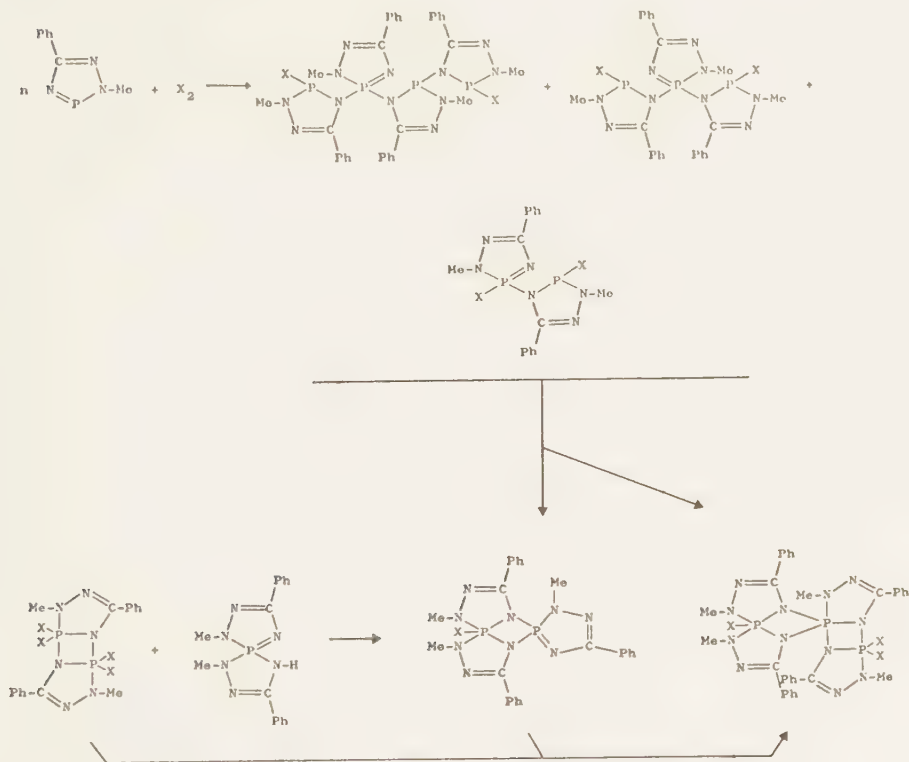


Auch Sulfenyl- und Selenenylchloride (im angeschriebenen Beispiel: PhSeCl) liefern primär Produkte der oxidativen Addition, sekundär über den Ligandenaustausch und die reduktive Disulfid- bzw. Diselenideliminierung aber die Produkte einer halbmolaren Halogenierung.

Das Beispiel der Azodicarbonester zeigt, daß auch die oxidative Addition von Heterodienen möglich ist. Sie führt unter gleichzeitiger Dimerisierung zu den schon auf anderem Weg (Punkt 4) hergestellten pentacyclischen Diphosphoranen.

10. Mit weniger als äquimolarem Halogen oder aus einem Gemisch von λ³- und Dihalogen-λ⁵-triazaphosphol entstehen Gleichgewichts-

gemische von Verbindungen aus miteinander verknüpften Triazaphospholringen des drei- und fünfwertigen Phosphors. Die Gleichgewichte sind mobil, einzelne Teilnehmer daraus erst nach Substitution isolierbar.



In einer langsameren Sekundärreaktion disproportionieren die oligocyclischen Verbindungen gemischter Oxidationsstufen unter Abspaltung von Phosphortrihalogenid und spirocyclischer Verknüpfung zu solchen ausschließlich des fünfwertigen Phosphors. Sie entstehen auch aus dem Spirobis(triazaphosphol) und dem Dihalogen-triazaphosphol-Dimeren. Das hexacyclische Triphosphoran ist wegen der N_5 -Umgebung des zentralen Phosphors bemerkenswert.

E Literaturverzeichnis

1. K. S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc. 70, 2140 (1948)
2. R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc. 72, 4493 (1950); 77, 884 (1955)
3. A. Michaelis und G. Schroeter, Chem. Ber. 27, 490 (1894)
4. E. Niecke, W. Flick und S. Pohl, Angew. Chem. Internat. Edn. 15, 309 (1976); G. Bulloch, R. Keat und D. G. Thompson, J.C.S. Dalton 1977, 99 (1977); O. J. Scherer und W. Glässel, Chem. Ber. 110, 3874 (1977); W. Zeiss, C. Feldt, J. Weis und G. Dunkel, Chem. Ber. 111, 1180 (1978)
5. H. Köhler und A. Michaelis, Chem. Ber. 10, 807 (1877)
6. T. Weil, B. Prijs und H. Erlenmeyer, Helv. chim. Acta 35, 616 (1952)
7. W. Kuchen und H. Buchwald, Angew. Chem. 68, 791 (1956); Chem. Ber. 91, 2296 (1958)
8. A. B. Burg und W. Mahler, J. Am. Chem. Soc. 83, 2388 (1961)
9. D. Weber und E. Fluck, Z. anorg. allg. Chem. 424, 103 (1976)
10. G. Becker, Z. anorg. allg. Chem. 423, 242 (1976)
11. K. Issleib, H. Schmidt und H. Meyer, J. Organomet. Chem. 160, 47 (1978)
12. T. C. Klebach, R. Lourens und F. Bickelhaupt, J. Am. Chem. Soc. 100, 4886 (1978)
13. R. Appel und V. Barth, Angew. Chem. 91, 497 (1979)
14. E. Niecke und W. Flick, Angew. Chem. 85, 586 (1973)
15. O. J. Scherer und N. Kuhn, J. Organomet. Chem. 82, C3 (1974)
16. K. Dimroth und P. Hoffmann, Angew. Chem. 76, 433 (1964)
17. G. Märkl, Angew. Chem. 78, 907 (1966)
18. G. Märkl und D. Matthes, Angew. Chem. 84, 1069 (1972)
19. G. de Graaf und F. Bickelhaupt, Tetrahedron 31, 1097 (1975)
20. C. Jongsma, H. Vermeer und F. Bickelhaupt, Tetrahedron 31, 2931 (1975)
21. A. J. Ashe III, J. Am. Chem. Soc. 93, 3293 (1971)
22. N.P. Ignatova, N. N. Melnikov und J. N. Shvetsov-Shilovskii, Khim. Geterotsikl. Soedin. 4, 753 (1967)
23. Y. Charbonnel und J. Barrans, C. R. Acad. Sc. Paris, t. 278 C, 355 (1974)
24. K. Issleib, R. Vollmer, H. Oehme und H. Meyer, Tetrahedron Letters 1978, 441 (1978)
25. K. Pilgram und F. Korte, Tetrahedron 1963, 137 (1963)
26. C. Malavaud, M. T. Boisdon, Y. Charbonnel und J. Barrans, Tetrahedron Letters 1979, 447 (1979)
27. W. E. Dasent: Non existent Compounds, Dekker, New York 1965, Kap. 4 (1965)

28. E. Nicke und W. Bitter, Chem. Ber. 109, 415 (1976)
29. H. Kanter, W. Mach und K. Dimroth, Chem. Ber. 110, 395 (1977);
K. Dimroth, Fortschr. chem. Forsch. 38, 1 (1973)
30. J. Luber, Dissertation, LMU München, 1974
31. A. Schmidpeter und J. Luber, Chem. Ber. 108, 820 (1975)
32. J. Gross, Diplomarbeit, LMU München, 1977
33. G. Märkl und D.E. Fischer, Tetrahedron Lett. 1972, 4925 (1972)
34. G. Märkl, A. Merz, Tetrahedron Letters 1971, 1215 (1971)
35. J. Luber und A. Schmidpeter, Angew. Chem. 88, 91 (1976)
36. Y. Charbonnel und J. Barrans, Tetrahedron 32, 2039 (1976)
37. A. Pinner, Chem. Ber. 27, 985 (1894)
38. A. Pinner, A. 297, 233 (1897)
39. D. G. Neilson, R. Roger, J. W. M. Heatlie und L. R. Newlands,
Chem. Rev. 70, 151 (1970)
40. K. M. Watson und D. G. Neilson, Chem. Amidines Imidates 1975,
491 (1975)
41. M. R. Atkinson und J. B. Polya, J. Chem. Soc. 1954, 3319
(1954)
42. A. Spassov und E. Golovinsky, J. Gen. Chem. 32, 3330 (1962)
43. A. Spassov, E. Golovinsky und G. Russev, Chem. Ber. 96,
2996 (1963)
44. A. Spassov, G. Russev und E. Golovinsky, Chem. Ber. 99, 3728
(1966)
45. A. Spassov, E. Golovinsky und G. Dimirov, Chem. Ber. 99, 3734
(1966)
46. A. Spassov und G. Dimirov, Chem. Ber. 101, 4238 (1968)
47. J. von Braun und W. Pinkernelle, Chem. Ber. 67, 1218 (1934)
48. W. Oberhummer, Monatshefte 63, 285 (1933)
49. R. F. Smith, D. S. Johnson, R. A. Abbott und M. J. Madden,
J. Org. Chem. 38, 1344 (1973)
50. K. A. Jensen und C. Pederson, Acta Chem. Scand. 15, 1109 (1961)
51. O. Wunderlich, Dissertation, LMU München, 1974
52. G. W. Kirsten und G. B. L. Smith, J. Am. Chem. Soc. 58, 800
(1936)
53. R. K. Harris, Canad. J. Chem. 42, 2275 (1964)
54. T. L. Cottrell: "The Strengths of Chemical Bonds", London,
Butterworths Scientific Publications 1958
55. J. Zemann, Z. Anorg. Allg. Chem. 324, 241 (1963)
56. R. Luckenbach: Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated

Phosphorus and Related Elements, G. Thieme Publishers,
Stuttgart 1973

57. H. A. Bent, Chem. Rev. 61, 275 (1961)
58. M. J. C. Hewson, S. C. Peake und R. Schmutzler, Chem. Comm. 1968, 662 (1968); J. Chem. Soc. A 1970, 1049 (1970)
59. S. Trippett, Phosphorus and Sulfur, 1, 89 (1976)
60. P. Friedrich, G. Huttner, J. Luber und A. Schmidpeter, Chem. Ber. 111, 1558 (1978)
61. V. G. Adrianov, Y. T. Struchkov, N. I. Shevtsov-Shilovskii, N. P. Ignatova, R. G. Bobkova und N. N. Melnikov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 211, 1101 (1973)
62. A. J. Ashe und R. L. Kuczkowski, J. Mol. Spectr. 42, 457 (1972); 57, 428 (1975)
63. H. W. W. Ehrlich, Acta Crystallogr. 13, 946 (1960)
64. E. L. Muetterties, W. Mahler und R. Schmutzler, Inorg. Chem. 2, 613 (1963)
65. G. O. Doak und R. Schmutzler, Chem. Comm. 1970, 476 (1970)
66. N. J. De'Ath, D. Z. Denney, D. B. Denney und C. D. Hall, Phosphorus 3, 205 (1974)
67. N. J. De'Ath, D. Z. Denney und D. B. Denney, Chem. Comm. 1972, 272
68. M. I. Kabachnik, V. A. Gilgarov, N. A. Tikhonina, A. E. Kalinin, V. G. Andrianov, Y. T. Struchkov und G. I. Timofeeva, Phosphorus 5, 65 (1974)
69. A. Schmidpeter, W. Zeiss, D. Schomburg und W. S. Sheldrick, Angew. Chem. 92, (1980), Angew. Chem. Int. Edn. 19, (1980)
70. A. Almeningen, B. Anderson und E. E. Asturp, Acta Chem. Scand. 23, 2179 (1969)
71. J. W. Cox und E. R. Corey, Chem. Comm. 1967, 123 (1967)
72. L. G. Hoard und R. A. Jacobson, J. Chem. Soc. A 1966, 1203 (1966)
73. H. Hess und D. Forst, J. Anorg. Allg. Chem. 342, 240 (1966)
74. J. Weiss und G. Hartmann, J. Anorg. Allg. Chem. 351, 152 (1967)
75. K. Moedritzer und J. R. Van Wazer, J. Amer. chem. Soc. 87, 2360 (1965)
76. K. Moedritzer und J. R. Van Wazer, Inorg. Chem. (Washington) 4, 1753 (1965)
77. H. K. Hofmeister und J. R. Van Wazer, J. inorg. nuclear Chem. 26, 1209 (1964)

78. K. Moedritzer, G. M. Burch, J. R. Van Wazer und H. K. Hofmeister, Inorg. Chem. (Washington) 2, 1152 (1963)
79. K. Moedritzer und J. R. Van Wazer, Inorg. Chem. (Washington) 3, 139 (1964)
80. K. Moedritzer und J. R. Van Wazer, Inorg. Chem. (Washington) 3, 268 (1964)
81. J. R. Van Wazer und K. Moedritzer, J. inorg. nuclear Chem. 26, 737 (1964)
82. A. Schmidpeter und W. Zeiss, Angew. Chem. 83, 397 (1971); Angew. Chem. Int. Edn. 10, 396 (1971)
83. W. S. Sheldrick, D. Schomburg, A. Schmidpeter und Th. von Criegern, Chem. Ber. 113, 55 (1980)
84. J. Lubert und A. Schmidpeter, Phosphorus 5, 55 (1974)
85. R. Gompfer, Angew. Chem. 81, 348 (1969)
86. A. Schmidpeter, J. Lubert und Th. von Criegern, Z. Naturforsch. B 32, 845 (1977)
87. I. V. Konovalova, L. A. Burnaeva und A. N. Pudovik, Zh. Obshch. Khim. 44, 743 (1974)
88. M. Becke-Goehring und M. R. Wolf, Z. anorg. allg. Chem. 373, 245 (1970)
89. A. M. Pinchuk, I. M. Kosinskaya und V. I. Shevchenko, Zh. Obshch. Khim. 42, 522 (1972); J. Gen. Chem. USSR, 42, 520 (1972)
90. B. Grushkin, M. G. Sanchez, M. V. Ernst und J. L. McChanalán, Inorg. Chem. 4, 1538 (1965)
91. K. Weingand, Dissertation, LMU München 1970
92. G. Ottmann, H. Agahigian, H. Hooks, G. D. Vickers, E. Kober und R. Rätz, Inorg. Chem. 3, 753 (1964)
93. M. Becke-Goehring, K. John und E. Fluck, Z. anorg. allg. Chem. 302, 103 (1959)
94. P. P. Kornuta, L. I. Derii, A. I. Kalenskaya und V. I. Shevchenko, Zh. Obshch. Khim. 46, 1482 (1976)
95. H. Ulrich: "Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes", Acad. Press New York 1967
96. R. K. Harris, J. R. Wolpin, R. E. Dunmur, M. Murray und R. Schmutzler, Ber. Bunsen Gesellschaft Physik. Chem. 76, 44 (1972)
97. R. K. Harris, M. I. M. Wazeer, O. Schlak und R. Schmutzler, J. Chem. Soc., Dalton 1974, 1912 (1974)

98. H. Kanter, Dipl. Arbeit, Universität Marburg/Lahn 1972
99. H. Staudinger und J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* 2, 635 (1919)
100. J. J. Monagle, T. W. Campbell und H. F. McShane Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 84, 4288 (1962)
101. G. Aksens und P. Frøyen, *Acta Chem. Scand.* 23, 2697 (1969)
102. K. Itoh, M. Okamura und Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.* 65, 327 (1974)
103. A. Schmidpeter und Th. von Criegern, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 470 (1978)
104. W. Buder und A. Schmidt, *Z. anorg. allg. Chem.* 415, 263 (1975)
105. J. Richman, U. S. Patent 3,987,128 (1976)
106. R. Appel und M. Halstenberg, *Angew. Chem.* 89, 268 (1977)
107. F. Becke und H. Hagen, *Chemiker-Ztg.* 93, 474 (1969)
108. A. Kjaer, *Acta Chem. Scand.* 4, 1347 (1950)
109. P. van Romburgh, *R.* 4, 388 (1885)
110. T. Kauffmann, H. Henkler, E. Rauch und K. Löttsch, *Chem. Ber.* 98, 912 (1965)
111. O. Diels und M. Paquin, *Chem. Ber.* 46, 2000 (1913)
112. A. B. Burg und P. J. Slota, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1108 (1958)
113. H. E. Ulmer, L. C. D. Groenweghe und L. Maier, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 20, 82 (1961)
114. M. R. Kula, C. G. Kreiter und J. Lorberth, *Chem. Ber.* 97, 1294 (1964)
115. H. Nöth und H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* 11, 399 (1968)
116. R. Cölln und G. Schrader, *DAS.* 1054453 (1958), *C.A.* 1959, 12696 (1959)
117. R. G. Pearson, H. Sobel und J. Songstad, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 319 (1968)
118. A. J. Ashe, III, *Accounts Chem. Res.* 11, 153 (1978)
119. J. Deberitz und H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* 49, 453 (1973)
120. A. Schmidpeter, J. Luber und H. Tautz, *Angew. Chem.* 89, 554 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 546 (1977)
121. J. H. Weinmaier, G. Brunnhuber und A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* im Druck
122. J. H. Weinmaier, H. Tautz und A. Schmidpeter, *J. Organomet. Chem.* 113, 53 (1980)
123. E. O. Fischer, L. Knauss, R. L. Keiter und J. G. Verkade, *J. Organomet. Chem.* 37, C7 (1972)
124. H. Schumann und H. J. Kroth, *Z. Naturforsch. B*, 32, 768 (1977)

125. H. J. Plastas, J. M. Stewart und S. O. Grim, Inorg. Chem. 12, 265 (1973)
126. S. Pohl, J. Organomet. Chem. 142, 185, 195 (1977)
127. H. Vahrenkamp und H. Nöth, Chem. Ber. 106, 2227 (1973)
128. J. H. Weinmaier, J. Lubner, A. Schmidpeter und S. Pohl, Angew. Chem. 91, 442 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 91, 412 (1979)
129. S. Pohl, Chem. Ber. 112, 3159 (1979)
130. J. P. Legros, Y. Charbonnel, J. Barrans und J. Galy, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C, 286, 319 (1978)
131. S. O. Grim, D. A. Wheatland und W. McFarlane, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5573 (1967)
132. A. Schmidpeter, H. Rossknecht und K. Schumann, Z. Naturforsch. 25b, 1182 (1970)
133. E. Niecke und O. J. Scherer, Nachr. Chem. Techn. 23, 395 (1975)
134. O. J. Scherer und W. Gläsel, Chem. Ber. 110, 3874 (1977)
135. W. Zeiß und K. Barlos, Z. Naturforsch. 34b, 423 (1979)
136. W. Zeiß, W. Schwarz und H. Hess, Angew. Chem. 89, 423 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 407 (1977)
137. A. Schmidpeter und K. Schumann, Z. Naturforsch. 25, 1364 (1970)
138. W. B. McCormack, U. S. Patent 2,663,736 (1953); Übersichtsartikel in L. D. Quin, "1.4-Cycloaddition Reactions", Academic Press, New York, London 1967, 47
139. F. Ramirez, Acc. Chem. Res. 1, 168 (1968)
140. D. Bernard und R. Burgada, C. R. Acad. Sci. 272, 2077 (1971)
141. N. J. De'Ath und D. B. Denney, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 395
142. F. Ramirez, Pure and Appl. Chem. 9, 337 (1964); Bull. Soc. Chim. Fr. 1966, 2443 (1966)
143. B. A. Arbusov, N. A. Polezhaeva, V. S. Vinogradova und Y. Samitov, Bull. Acad. Sci. USSR. 1967, 1543 (1967)
144. B. A. Arbusov, N. A. Polezhaeva und V. S. Vinogradova, Bull. Acad. Sci. USSR, 1968, 2391 (1968)
145. W. C. Hamilton, J. S. Ricci, Jr., F. Ramirez, L. Kramer und P. Stern, J. Amer. Chem. Soc. 95, 6335 (1973)
146. M. M. Sidky und M. F. Zayed, Tetrahedron Lett. 1971, 2313 (1971)

147. K. Burger, J. Fehn und E. Moll, Chem. Ber. 104, 1826 (1971)
148. H. L. Carrell, H. M. Berman, J. S. Ricci, Jr., W. C. Hamilton, F. Ramirez, J. F. Marecek, L. Kramer und I. Ugi, J. Amer. Chem. Soc. 97, 38 (1975)
149. E. E. Borisova, R. D. Gareev, T. A. Zyablikova und I. M. Shermergorn, J. Gen. Chem. USSR 45, 224 (1975)
150. G. Buono und G. Pfeiffer, Tetrahedron Lett. 1972, 149 (1972)
151. T. Saegusa und S. Kobayashi, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1976, 443 (1976)
152. B. A. Arbusov, N. A. Polezhaeva und A. A. Smirnova, Bull. Acad. Sci USSR 24, 1548 (1975)
153. A. A. Petrov, N. A. Razumova und A. K. Vosneszenskaya, J. Gen. Chem. USSR 34, 3558 (1964)
154. N. A. Razumova, A. A. Petrov, A. K. Vosneszenskaya und K. I. Novitskii, J. Gen. Chem. USSR 36, 255 (1966)
155. Zh. L. Evtikhov, N. A. Razumova und A. A. Petrov, J. Gen. Chem. USSR 41, 471 (1971)
156. F. V. Bagrov, N. A. Razumova und A. A. Petrov, J. Gen. Chem. USSR 42, 782 (1972)
157. D. B. Denney, D. Z. Denney und Y. F. Hsu, Phosphorus 4, 217 (1974)
158. A. Schmidpeter, M. Junius, J. H. Weinmaier, J. Barrans und Y. Charbonnel, Z. Naturforsch. 32b, 841 (1977)
159. E. W. Abel, J. Chem. Soc. 1963, 2068 (1963)
160. J. A. Connor, J. Organomet. Chem. 43, 357 (1972)
161. W. G. Craig und W. A. Higgins, C. A. 50, 10129 (1956); A.P. 2724725 (1954); DAS. 1018414 (1955)
162. C. Stuebe, W. M. Le Suer und G. R. Norman, J. Am. Chem. Soc. 77, 3526 (1955)
163. O. Diels und P. Fritzsche, Chem. Ber. 44, 3018 (1911)
164. H. Lecher, F. Hoschneider, K. Köberle, W. Speer und P. Stöcklin, Chem. Ber. 58, 409 (1925)
165. O. Behaghel und H. Seibert, Chem. Ber. 66, 708 (1933)
166. O. Behaghel und H. Seibert, Chem. Ber. 65, 812 (1932)
167. S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc. 89, 3165 (1967)
168. R. Köster, H. Bellut und W. Fenzl, A. 1974, 54 (1974)
169. A. N. Hughes und D. Kleemola, J. Heterocycl. Chem. 13, 1 (1976)

170. K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. (Topics Curr. Chem.) 38, 1 (1973)
171. E. Niecke und O. J. Scherer, Nachr. Chem. Techn. 23, 395 (1975)
172. A. Schmidpeter und H. Tautz, Chem. Ber. 113, (1980)
173. Y. Charbonnel und J. Barrans, C. R. Acad. Sci., Ser. C 274, 2209 (1972)
174. N. Joop und H. Zimmermann, Z. Elektrochem. 66, 440 (1962)
175. K. Schofield, M. R. Grimmett und B. R. T. Keene, The Azoles, Cambridge University Press (1976)
176. J. Ebeling u. A. Schmidpeter, Angew. Chem. 81, 707 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. 8, 674 (1969).
177. H. Nöth und R. Ullmann, Chem. Ber. 109, 1942 (1976)
178. J.-R. Llinas, E.-J. Vincent und G. Peiffer, Bull. Soc. Chim. Fr. 1973, 3209 (1973)
179. R. Grashey und M. Baumann, Angew. Chem. 81, 115 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 133 (1969)
180. S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc. 88, 1842 (1966)
181. A. Davison und P.E. Rakita, Inorg. Chem. 9, 289 (1970)
182. R. Gassend, J. C. Maire und J. C. Pommier, J. Organomet. Chem. 132, 69 (1977)
183. S. Pohl und B. Krebs, Chem. Ber. 108, 2934 (1975)
184. I.N. Zhmurova u. A.V. Kirsanov, Zh. Obshch. Khim. 30, 3044 (1960); J. Gen. Chem. USSR 30, 3018 (1960).
185. I.N. Zhmurova, A.A. Kisilenko u. A.V. Kirsanov, Zh. Obshch. Khim. 32, 2580 (1962); J. Gen. Chem. USSR 32, 2580 (1962).
186. I.N. Zhmurova u. B.S. Drach, Zh. Obshch. Khim. 34, 3055 (1964); J. Gen. Chem. USSR 34, 3055 (1964).
187. V. Gutmann, K. Utvary u. M. Bermann, Monatsh. Chem. 97, 1745 (1966)
188. R.I. Tarasova, N.M. Kislitsina u. A.N. Pudovik, Zh. Obshch. Khim. 41, 1972 (1971); J. Gen. Chem. USSR 41, 1989 (1971).
189. I.V. Konovalova, R.D. Gareev, L.A. Burnaeva, T.A. Fashutdinova u. A.N. Pudovik, Zh. Obshch. Khim. 48, 1013 (1978); J. Gen. Chem. USSR 48, 924 (1978).
190. M.I. Kabachnik, V.A. Gilyarov, N.A. Tikhonina, A.E. Kalinin, V.G. Andrianov, Yu.T. Struchkov u. G.I. Timofeeva, Phosphorus 5, 65 (1974).

191. N.A. Tikhonina, G.I. Timofeeva, E.I. Matrosov, V.A. Gilyarov u. M.I. Kabachnik, Zh. Obshch. Khim. 45, 2414 (1975); J. Gen. Chem. USSR 45, 2373 (1975).
192. N.A. Tikhonina, V.A. Gilyarov u. M.I. Kabachnik, Zh. Obshch. Khim. 48, 44 (1978); J. Gen. Chem. USSR 48, 35 (1978)
193. N. Boden, J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, Chem. Ind. (Dondon) 1962, 1909 (1962)
194. S. Pohl, Chem. Ber. 112, 3159 (1979)

Bisherige Veröffentlichungen

- 1) 1.2.4.3 λ^3 -Triazaphosphole durch reduktive ($\sigma^4 \rightarrow \sigma^2$)-Eliminierung am Phosphor
A. Schmidpeter, J. Lubert und H. Tautz, Angew. Chem. 89, 554 (1977), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 546 (1977)
- 2) Übergangsmetallcarbonylkomplexe der Di- und Triaza- σ^2 -phosphole
J. H. Weinmaier, H. Tautz, A. Schmidpeter und S. Pohl, J. Organomet. Chem. 185, 53 (1980)
- 3) Bridgehead Phosphorane Structure in Tetrafluoro- and Tetra-chloro-diazadiphosphetidines with Fused Fivemembered Rings
R. O. Day, R. R. Holmes, H. Tautz, J. H. Weinmaier und A. Schmidpeter, Inorg. Chem., im Druck
- 4) Durch Komplexbildung induzierte Tetramerisierung eines Triaza- σ^2 -phosphols
A. Schmidpeter, H. Tautz, J. v. Seyerl und G. Huttner, Angew. Chem., im Druck
- 5) Tautomerie und Substitution am 5-Dimethylamino-1.2.4.3 λ^3 -triazaphosphol
A. Schmidpeter und H. Tautz, Z. Naturforsch., im Druck
- 6) Monomere und dimere 1.2.4.3 λ^5 -Triazaphosphole
A. Schmidpeter, H. Tautz und F. Schreiber, J. Anorg. Allg. Chem., im Druck
- 7) Pentacyclische Diphosphorane aus der Reaktion 1.2.4.3 λ^3 -Triazaphosphol/Azodicarbonester
H. Tautz und A. Schmidpeter, Chem. Ber., im Druck
- 8) N¹- und N²-Methylamidrazone
H. Tautz, F. Schreiber und A. Schmidpeter, in Vorbereitung
- 9) Darstellung von 1H- und 2H-1.2.4.3 λ^3 -Triazaphospholen
A. Schmidpeter und H. Tautz, in Vorbereitung

Lebenslauf

Helmut Horst Tautz

geboren am 30. 12. 1947 in Roding

Eltern: Horst Tautz, Kaufmann und Hedwig Tautz, geb. Sporer

verheiratet seit 21. 02. 1972 mit Aloa Tautz, geb. Koschella

Kinder: Christian, geboren am 21. 12. 1971, gestorben am 11. 04. 1978

Raphaela, geboren am 22. 10. 1977

Patrizia, geboren am 18. 09. 1979

Ausbildung

1954 - 1959 Volksschule in Roding

1959 - 1968 Mathematisch-naturwissenschaftliches Gymnasium Cham

Juli 1968 Abitur

Okt. 1968 - Ableistung des Grundwehrdienstes in Freising

März 1970

1970 - 1975 Chemiestudium an der Ludwig-Maximilians-Universität
München

Mai 1973 Diplom-Vorprüfung

Okt. 1975 Diplom-Hauptprüfung

März 1976 - Anfertigung der Diplomarbeit

Juli 1977

seit August Anfertigung der Doktorarbeit und wissenschaftlicher
1977 Mitarbeiter im Institut für Anorganische Chemie
der Universität München

seit Okt. Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle
1979 an der Universität München

